

Multiferroische Übergangsmetalloxide:
Analyse der polaren Grundzustände
mit
dielektrischer Spektroskopie



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
(Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg

vorgelegt von
Florian Schrettle

Institut für Physik
Elektronische Korrelationen und Magnetismus
Lehrstuhl für Experimentalphysik V

Augsburg, Januar 2011

1. Gutachter:	Prof. Dr. Alois Loidl
2. Gutachter:	Prof. Dr. Armin Reller
Tag der mündlichen Prüfung:	17.5.2011

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Dielektrische Spektroskopie	5
2.1.1	Das Dielektrikum im elektrischen Feld	5
2.1.2	Beiträge zur Gesamtpolarisation	6
2.1.3	Dielektrische Relaxation	8
2.1.4	Beiträge der Leitfähigkeit	16
2.1.5	Maxwell-Wagner-Polarisation	19
2.1.6	Beschreibung mittels Ersatzschaltbild	19
2.2	Magnetismus	22
2.2.1	Austauschwechselwirkungen	23
2.2.2	Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus	24
2.3	Ferroelektrizität	26
2.3.1	Kanonische Ferroelektrika	27
2.3.2	Relaxorferroelektrizität	28
2.4	Der magnetoelektrische Effekt in Multiferroika	30
2.4.1	Multiferroische Komposite	32
2.4.2	Multiferroisch durch Ladungsordnung	32
2.4.3	Multiferroika mit ungebundenen Elektronenpaaren	33
2.4.4	Durch magnetische Ordnung hervorgerufene Ferroelektrizität	34
3	Experimentelle Details	37
3.1	Breitbandige dielektrische Spektroskopie	37
3.1.1	Messgrößen	37
3.1.2	Probenkontaktierung	40
3.1.3	Messtechniken	40
3.2	Temperaturabhängige Polarisierung mittels Pyrostrommessung	44
3.2.1	Messprinzip	44
3.2.2	Umsetzung	45
4	LiCuVO₄ als Modellsystem mit multiferroischer Spiralstruktur	47
4.1	Das $S = 1/2$ -Spinkettensystem LiCuVO ₄	47
4.2	Reorientierung der Polarisierung im externen Magnetfeld	51

5	Die Relaxationsdynamik der Seltenen-Erd-Manganate	59
5.1	Die Physik der Seltenen-Erd-Manganate	59
5.1.1	Die Perowskitstruktur	59
5.1.2	Elektronenkonfiguration des Mn^{3+} -Ions und Jahn-Teller-Effekt . .	61
5.1.3	Einfluss von Substitution auf die (magnetische) Struktur	63
5.2	Die multiferroischen Eigenschaften der Seltenen-Erd-Manganate	66
5.3	Die Bedeutung von Relaxationen für multiferroische Manganate	69
5.3.1	Die Relaxation entlang der c -Richtung	72
5.3.2	Analyse der Relaxationsdynamik	75
5.3.3	Bedeutung der c -Achsenrelaxation für das multiferroische Verhalten	81
6	Magnetit - ein Multiferroikum?	85
6.1	Strukturelle und magnetische Eigenschaften von Fe_3O_4	85
6.2	Der Verwey-Übergang	87
6.3	Relaxorferroelektrizität in Magnetit?	88
6.4	Kurzreichweitige Ladungsordnung in Magnetit	101
7	Zusammenfassung	103
	Literaturverzeichnis	107

Kapitel 1

Einleitung

In der postindustriellen Informationsgesellschaft werden wir im Alltag von verschiedensten elektronischen und technischen Hilfsmitteln begleitet. Unabhängig davon, ob diese die Arbeit erleichtern, weltweite Kommunikation erlauben oder schlichtweg unterhalten sollen, sind die Anforderungen an die verwendete Technik meist sehr ähnlich. Die Geräte haben teils erhebliche Datenmengen zu verarbeiten, zu speichern oder zu übermitteln. Gleichzeitig sind möglichst mobile Lösungen gewünscht, woraus sich wiederum der Wunsch nach kompakten, miniaturisierten Apparaten ergibt, die auch über längere Zeiträume unabhängig vom Stromnetz betrieben werden können. Um all diesen Anforderungen gerecht werden zu können und gleichzeitig ressourcenschonende Lösungen zu finden, bedarf es zahlreicher funktioneller Materialien.

Eine herausragende Stellung nehmen hierbei die Übergangsmetalloxide ein, welche seit Jahrzehnten im Fokus intensiver Grundlagenforschung stehen. Dies liegt darin begründet, dass in dieser Materialklasse ein besonders breites Spektrum unterschiedlichster physikalischer Effekte zu Tage tritt. Daraus ergibt sich wiederum eine Vielzahl möglicher Anwendungen als funktionelle Materialien. Die beobachteten Effekte umfassen dabei so unterschiedliche Phänomene wie Metall-Isolator-Übergänge, kolossale Magnetwiderstandseffekte, Hochtemperatursupraleitung, komplexen Magnetismus, Ferroelektrizität und magnetoelektrisches Verhalten [1–4]. Diese vielfältige Physik der Übergangsmetalloxide geht auf die gegenseitigen Abhängigkeiten der Gitterfreiheitsgrade und der elektronischen Freiheitsgrade wie Bahndrehimpuls, Spin und Ladung zurück [5] (siehe Abbildung 1.1). Die Möglichkeit, diese Wechselwirkungen mittels Veränderung der Zusammensetzung der Übergangsmetalloxide zu beeinflussen, eröffnet der Festkörperphysik eine erstaunliche Vielfalt faszinierender Möglichkeiten.

Von den verschiedenen interessanten Phänomenen in Übergangsmetalloxidverbindungen erregten die vergangenen Jahre vor allem magnetoelektrische Eigenschaften einzelner Systeme besondere Aufmerksamkeit [7–9]. Diese Materialien zeichnen sich dadurch aus, dass sich ihre Magnetisierung durch ein elektrisches Feld beeinflussen lässt und umgekehrt. Interessant sind hier insbesondere Verbindungen, die zwei oder mehr ferroische Ordnungen wie etwa Ferromagnetismus oder Ferroelektrizität in einer Phase vereinen,

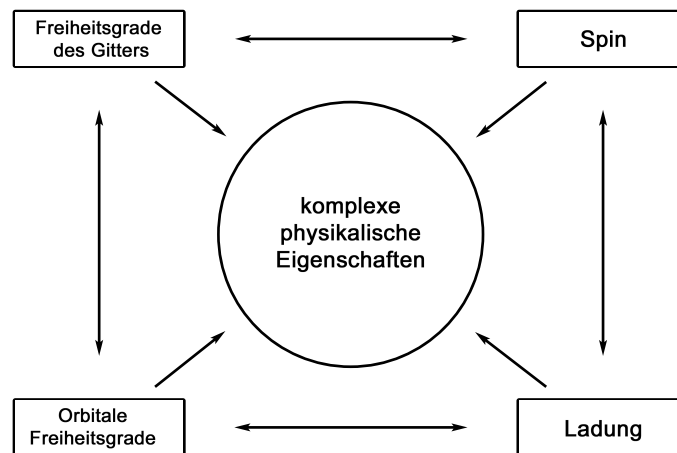


Abbildung 1.1: Die gegenseitigen Abhängigkeiten der mikroskopischen Freiheitsgrade rufen in den Übergangsmetalloxiden ein breites Spektrum physikalischer Effekte hervor (nach [6]).

die sogenannten Multiferroika [10]. Während der magnetoelektrische Effekt bereits seit etwa 50 Jahren bekannt ist [11], erfuhr die Suche nach Systemen mit multiferroischen Phasen vor einigen Jahren mit der Entdeckung ferroelektrischer Polarisation in TbMnO_3 [12] einen beachtlichen Aufschwung. Dabei spielt sicher auch eine Rolle, dass es sich hier um Materialien handelt, in denen die polare und die magnetische Ordnung stark aneinander gekoppelt sind. Dies lässt eine Anwendbarkeit des Effekts in der Datenverarbeitung und -speicherung erwarten.

In Folge der enormen Forschungsaktivität auf dem Gebiet der Multiferroika konnte seither eine ganze Reihe von derartigen Verbindungen identifiziert werden. Für einzelne dieser multiferroischen Materialien wurden bereits Modelle für eine mikroskopische Beschreibung entwickelt. Dennoch sind die mikroskopischen Ursachen für multiferroisches Verhalten nicht vollständig geklärt und der experimentelle Beleg der theoretischen Modelle steht vielfach noch aus.

Die breitbandige dielektrische Spektroskopie stellt ein probates Mittel dar, um sich dieser Problematik von der experimentellen Seite zu nähern. Sie erlaubt die Untersuchung des Verhaltens der polaren Freiheitsgrade in einem breiten Frequenz- und Temperaturbereich. Durch Messungen in einem externen Magnetfeld bietet sich darüber hinaus die Möglichkeit, die magnetoelektrische Kopplung in multiferroischen Substanzen zu analysieren. Weitere Einblicke, insbesondere im Falle starker magnetoelektrischer Kopplung, gewährt die Bestimmung der ferroelektrischen Polarisation mittels Pyrostrommessung im externen Magnetfeld.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit einer Reihe unterschiedlicher Fragestellungen auf dem Gebiet der multiferroischen Übergangsmetalloxide. Dazu führt der erste Teil der Arbeit zunächst in die Grundlagen multiferroischen Verhaltens ein. Im Anschluss werden theoretische Vorhersagen bezüglich der Zusammenhänge zwischen magnetischer Struktur und ferroelektrischer Polarisierung in spingetriebenen Ferroelektrika am Beispiel der Spinellverbindung LiCuVO_4 im Experiment überprüft. Der darauf folgende Abschnitt widmet sich den multiferroischen Seltenen-Erd-Manganaten. Deren Relaxationsdynamik erlaubt Rückschlüsse auf den mikroskopischen Mechanismus, der das multiferroische Verhalten dieser Verbindungen bewirkt. Das abschließende Kapitel beschäftigt sich mit der Frage, ob eine theoretisch vorhergesagte multiferroische Phase in Magnetit (Fe_3O_4) tatsächlich existiert und welche Erkenntnisse daraus für die seit langem diskutierte Ladungsordnung in diesem gemischtvalenten System gewonnen werden können.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die theoretischen Grundlagen für die vorliegende Arbeit. Dazu wird zunächst die dielektrische Spektroskopie und einige der damit untersuchten Phänomene vorgestellt. Anschließend werden kurz magnetische sowie polare Ordnungsvorgänge skizziert. Der letzte Abschnitt des Kapitels fasst die aktuellen Forschungen auf dem Gebiet der multiferroischen Materialien, in denen diese beiden Ordnungen gemeinsam auftreten, zusammen.

2.1 Dielektrische Spektroskopie

2.1.1 Das Dielektrikum im elektrischen Feld

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substanzen handelt es sich ausnahmslos um Dielektrika. Ein ideales Dielektrikum zeichnet sich durch das Fehlen freier Ladungsträger und somit isolierende Eigenschaften aus. Externe elektrische Felder können so ungehindert in das Material eindringen. Die lokalisierten elektrischen Momente und ihre Wechselwirkungen mit dem lokalen elektrischen Feld sind nun maßgeblich für das dielektrische Verhalten eines Materials. Die Materialgleichung

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.1)$$

mit der elektrischen Feldkonstante $\epsilon_0 = 8,8542 \frac{pF}{m}$ verknüpft die dielektrische Verschiebung \vec{D} mit dem externen elektrischen Feld \vec{E} . Die Polarisation \vec{P} , welche als mittleres Dipolmoment pro Volumen definiert ist, besteht aus einem feldunabhängigen Anteil \vec{P}_0 sowie einem vom externen Feld hervorgerufenen Anteil $\vec{P}(\vec{E})$:

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \vec{P}(\vec{E}) = \vec{P}_0 + \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.2)$$

Die dielektrische Suszeptibilität χ stellt dabei eine Verbindung zwischen der makroskopischen Polarisation und dem externen Feld her. Eigentlich wäre hierbei eine Beschreibung

mit Vektoren und Tensoren erforderlich. Im Falle isotroper Medien oder entlang kristallographischer Achsen kann jedoch zu einer skalaren Darstellung übergegangen werden. Ohne spontane Polarisierung ($P_0 = 0$) wird aus Gleichung 2.1 somit:

$$D = \varepsilon_0 E + \varepsilon_0 \chi E = \varepsilon_0 \varepsilon E \quad (2.3)$$

Die dielektrische Verschiebung D ist demnach direkt zum angelegten elektrischen Feld E proportional. Der Proportionalitätsfaktor $\varepsilon = 1 + \chi$ beschreibt die Dielektrizitätskonstante des Materials, die angibt mit welcher Polarisierung ein Dielektrikum auf ein externes Feld reagiert. Beide Größen sind damit auch von den der Polarisierung zugrunde liegenden mikroskopischen Prozessen abhängig und lassen Rückschlüsse auf eben diese zu.

2.1.2 Beiträge zur Gesamtpolarisation

Die Beiträge zur Gesamtpolarisation eines Materials gehen hauptsächlich auf drei verschiedene mikroskopische Mechanismen zurück. Man findet einen elektronischen Beitrag, sowie einen ionischen und einen dipolaren Anteil. Zusätzlich ergibt sich in heterogenen Substanzen ein Beitrag aus der Polarisierbarkeit interner Grenzflächen [13]:

$$P_{\text{gesamt}} = P_{\text{elektronisch}} + P_{\text{ionisch}} + P_{\text{Orientierung}} + P_{\text{Grenzfläche}} \quad (2.4)$$

$P_{\text{elektronisch}}$ Der elektronische Beitrag zur Gesamtpolarisation rührt von einer Deformation bzw. Verschiebung der elektronischen Ladungsdichte gegenüber dem Atomkern her. Dies findet auf einer Zeitskala von typischerweise 10^{-16} - 10^{-17} s statt.

P_{ionisch} Der ionische Polarisationsbeitrag geht auf eine Verschiebung positiver und negativer Ionen gegeneinander zurück. Die Zeitkonstante liegt hier für gewöhnlich im Bereich von 10^{-13} s.

$P_{\text{Orientierung}}$ Orientierungspolarisation wird durch die Ausrichtung permanenter Dipole hervorgerufen. Die Zeitkonstante dieses Prozesses hängt dabei sehr stark von der Beschaffenheit der reorientierten Einheit ab.

$P_{\text{Grenzfläche}}$ Grenzflächenpolarisation kann in inhomogenen Substanzen bei Ladungshäufungen an Korngrenzen oder ähnlichen heterogenen Grenzflächen auftreten.

Ionische und elektronische Polarisierung werden gewöhnlich unter dem Begriff der Verschiebungspolarisation zusammengefasst. Hier findet eine Ladungstrennung durch externe Felder statt. Die Dynamik der so induzierten Dipole liegt im Bereich von 10^{13} Hz (ionisch) bzw. 10^{16} Hz (elektronisch) und bestimmt somit die optischen Eigenschaften eines Materials. Wird das System langsam angeregt, folgt es mit der quasistatischen Antwort für den jeweiligen Prozess. Für den ionischen Beitrag wäre dies beispielsweise das Plateau, wie es in Abbildung 2.1 links der ionischen Resonanzstelle zu sehen ist.

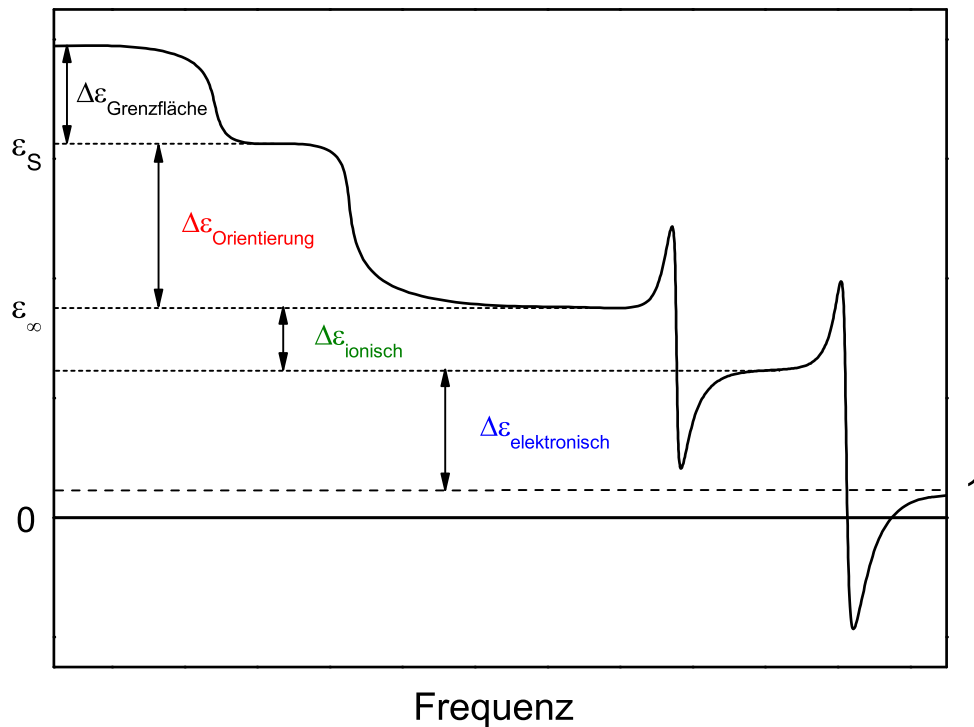


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der verschiedenen Beiträge zur Gesamtpolarisation und ihrer jeweiligen Frequenzabhängigkeit.

Bei Annäherung an die Polstelle von tiefen Frequenzen aus, erhöht sich die Dielektrizitätskonstante zunächst. Für Frequenzen oberhalb der Resonanzfrequenz können die Ionen bzw. Elektronen dem anregenden Feld nur noch gegenphasig folgen und tragen schließlich gar nicht mehr zur Gesamtantwort des Systems bei. Für sehr hohe Frequenzen $\omega \rightarrow \infty$ geht die Dielektrizitätskonstante gegen eins und das Dielektrikum verhält sich wie Vakuum.

Dem gegenüber steht der Beitrag der Orientierungspolarisation. Dieser geht auf eine Ausrichtung permanenter Dipolmomente zurück. Der Prozess ist zudem von einer starken Dämpfung geprägt, was sich auch in der beobachteten Frequenzabhängigkeit widerspiegelt. Während die Mechanismen der Verschiebungspolarisation Resonanzverhalten zeigen, findet man bei der Orientierungspolarisation einen Relaxationsprozess. Die Dipole können dem anregenden Feld nur bis zu einer bestimmten Frequenz folgen und tragen oberhalb dieser Frequenz nicht weiter zur Gesamtpolarisation bei. Dadurch ergibt sich meist auch eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der beobachteten Relaxation.

Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachteten Frequenzen ($\omega \lesssim 10^9$ Hz) sind Änderungen der Beiträge der Orientierungspolarisation sowie der Grenzflächenpolarisation zu beobachten. Die Mechanismen der Verschiebungspolarisation zeigen hier noch quasistatisches Verhalten. Entsprechend sind auch die Bezeichnungen ε_s und ε_∞ in Abbildung 2.1 gewählt. ε_s beschreibt die quasistatische Antwort der Orientierungspolarisation. Dagegen wird ε_∞ von den quasistatischen Beiträgen der Verschiebungspolarisation bestimmt und darf nicht mit $\varepsilon(\omega \rightarrow \infty)$ verwechselt werden.

2.1.3 Dielektrische Relaxation

Unter dielektrischer Relaxation versteht man die Antwort eines dipolaren Systems auf ein externes zeitlich veränderliches elektrisches Feld. Auf mikroskopischer Ebene handelt es sich dabei entweder um permanente Dipole oder um Ladungsträger, die sich zwischen zwei oder mehr Gleichgewichtspositionen hin und her bewegen. Ein solches System aus Dipol und Umgebung kann durch ein Teilchen in einem Doppel- oder Mehrfachmuldenpotential angenähert werden. Die Potentialminima entsprechen dann jeweils den bevorzugten Orientierungen des Dipols.

Debye-Relaxation

Zunächst geht man vom einfachsten Fall aus und betrachtet das Dielektrikum als Dipolgas ohne Wechselwirkungen zwischen einzelnen Dipolen. Da in diesem Szenario keine Rückstellkräfte vorhanden sind, reichen bei $T = 0$ K bereits beliebig kleine externe Felder aus, um einen isolierten Dipol vollständig auszurichten. Deshalb würde gelten, dass $\varepsilon = \chi = \infty$. Zu einer Begrenzung der Dielektrizitätskonstante kommt es erst, wenn die vollständige Ausrichtung der Dipole behindert wird, beispielsweise durch thermische Bewegung oder Wechselwirkungen mit benachbarten Dipolen. Diese Situation lässt sich mit dem Modell des harmonisch getriebenen linearen Oszillators beschreiben:

$$\frac{1}{\omega_0^2} \ddot{x} + \frac{\gamma}{\omega_0^2} \dot{x} + x = f_0 e^{i\omega t} \Rightarrow x(t) = \frac{f_0 \omega_0^2 e^{i\omega t}}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} \quad (2.5)$$

Hierbei sind:

x	verallgemeinerte Auslenkung des Systems
ω_0	Eigenfrequenz des ungedämpften Oszillators
γ	Dämpfungskonstante
ω	Frequenz der harmonisch anregenden Kraft
f_0	Amplitude der harmonisch anregenden (verallgemeinerten) Kraft

Wie im vorigen Abschnitt bereits angedeutet, wird die Antwort des Systems im Bereich der Orientierungspolarisation von starker Dämpfung geprägt ($\gamma \gg \omega_0$). Dementsprechend kann \ddot{x} vernachlässigt werden und das System kriecht auf die Gleichgewichtslage zu. Diese wiederum wird mit der statischen Auslenkung $x_s = f_0 e^{i\omega t}$ beschrieben. Damit kommt zum Ausdruck, wie das System bei sehr langsamer Anregung ($\omega \ll \omega_0$) der anregenden Kraft umgehend folgt. Mit der Relaxationszeit $\tau = \frac{\gamma}{\omega_0^2}$ wird Gleichung 2.5 dann zu:

$$\tau \dot{x} = x_s - x \quad (2.6)$$

Wendet man dies auf die Polarisation als lineare Antwort auf ein harmonisches elektrisches Wechselfeld an, so ist zu beachten, dass die Polarisation neben dem dipolaren Anteil P_{dip} auch noch einen Beitrag P_∞ enthält. Letzterer geht auf die Verschiebungspolarisation zurück und befindet sich hier noch im quasistatischen Bereich. Für den zeitabhängigen dipolaren Polarisationsbeitrag gilt demnach:

$$P_{dip}(t) = P(t) - P_\infty \xrightarrow{t \rightarrow \infty} P_s - P_\infty = \Delta P \quad (2.7)$$

$P(t)$ beschreibt hier die gegenwärtige Gesamtpolarisation, die der statischen Polarisation P_s entgegenstrebt. Mit Gleichung 2.6 folgt daraus die nach Debye [14] benannte Differentialgleichung für die zeitabhängige Polarisation:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot [P_s - P(t)] \quad (2.8)$$

Diese Gleichung hat die exponentielle Lösung:

$$P(t) = P_s - (P_s - P_\infty) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.9)$$

Demnach stellt sich mit Anlegen des Feldes umgehend eine Polarisation P_∞ ein. Anschließend relaxieren die Dipole mit einer der Auslenkung von der angestrebten Position proportionalen Rate, bis P_s erreicht ist. Mit der Relaxationszeit τ wird die charakteristische Rückkehrzeit in den Gleichgewichtszustand und damit die Dynamik des Systems erfasst. Der zeitliche Verlauf dieser Debye-Polarisation ist in Abbildung 2.2 skizziert.

Um die bisherigen Überlegungen aus der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne überführen zu können, ist eine Fourier- bzw. Laplace-Transformation erforderlich. So gelangt man zu den Debye-Gleichungen für dielektrische Systeme [15]:

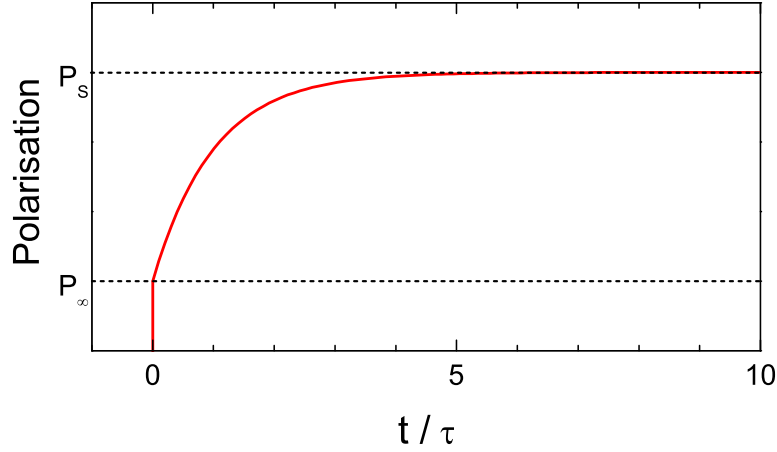


Abbildung 2.2: Zeitabhängiger Verlauf der Polarisationsantwort im Debye-Modell. Das externe Feld wird bei $t = 0$ eingeschaltet. Der instantane Beitrag P_∞ geht auf schnellere ionische und elektronische Prozesse zurück.

$$\varepsilon^*(\omega) \equiv \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2.10)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.11)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.12)$$

Darin ist die Dielektrizitätskonstante (oder auch Permittivität) $\varepsilon^*(\omega)$ eine komplexe Größe, die sich aus dem Realteil ε' und dem Imaginärteil ε'' zusammensetzt. Diese sind über die Kramers-Kronig-Relation miteinander verknüpft. Die statische Dielektrizitätskonstante ε_s stellt die Antwort auf ein statisches elektrisches Feld dar, während ε_∞ von den schnelleren ionischen und elektronischen Prozessen herrührt. Real- und Imaginärteil der dielektrischen Konstante sind dabei proportional zur reversibel im System gespeicherten bzw. dissipierten Energie. Entsprechend bezeichnet man ε'' auch als dielektrischen Verlust. Das Verhältnis von dissipierter zu gespeicherter Energie lässt sich über den Verlustfaktor erfassen:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.13)$$

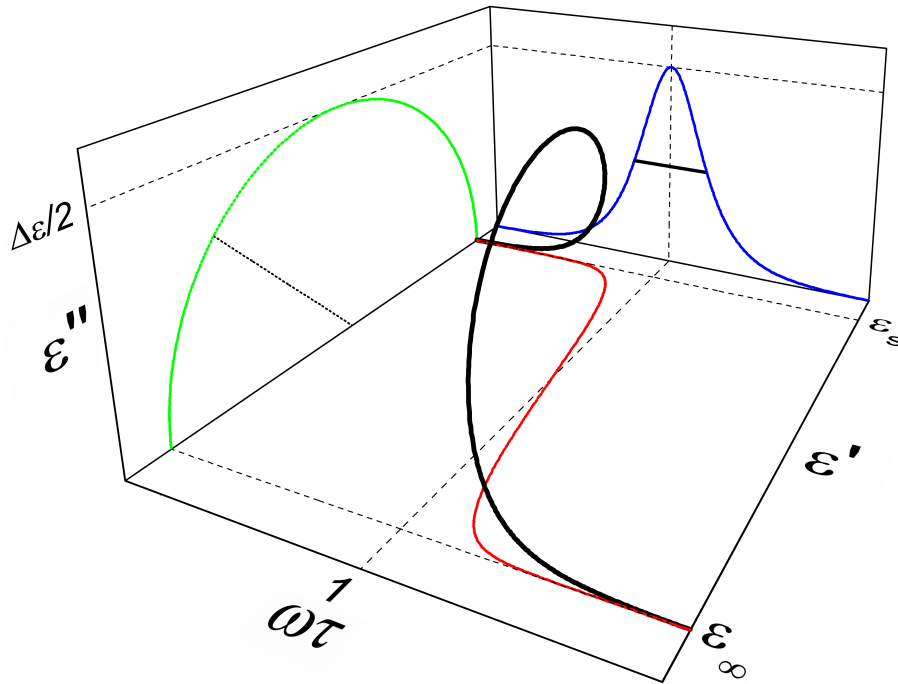


Abbildung 2.3: Die komplexe Dielektrizitätskonstante einer Debye-Relaxation in dreidimensionaler Darstellung.

Der Verlauf der komplexen Dielektrizitätskonstante einer Debye-Relaxation sowie die Zusammenhänge zwischen Real- und Imaginärteil sind in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt. Dabei zeigt die untere Projektionsebene den frequenzabhängigen Verlauf des Realteils $\epsilon'(\omega)$. Man beobachtet einen stufenartigen Abfall der Dielektrizitätskonstante von ϵ_s auf ϵ_∞ . Der Wendepunkt der Stufe liegt bei $\omega\tau = 1$. An eben dieser Stelle zeigt der Imaginärteil $\epsilon''(\omega)$ (auf der hinteren Projektionsebene) ein Maximum mit einer Halbwertsbreite von 1,14 Frequenzdekaden. In der linken Projektionsebene findet sich die sogenannte Cole-Cole-Darstellung. Hier nimmt eine Debye-Relaxation die Form eines Halbkreises an, dessen Radius gerade der Hälfte der dielektrischen Stärke $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ entspricht.

Das beobachtete Verhalten der Debye-Relaxation kann wie folgt anschaulich gedeutet werden. Bei niedriger Frequenz sind die Dipole imstande dem externen Feld zu folgen und erreichen ihre bevorzugte Orientierung. Entsprechend tragen sie auch zur Gesamtpolarisation bei und es ergibt sich das obere Plateau von ϵ_s . Anders bei hohen Frequenzen, wo die Dipole dem Feld nicht mehr folgen können und somit auch keinen Beitrag zur Gesamtpolarisation mehr leisten. $\epsilon'(\omega)$ fällt auf ϵ_∞ ab. In beiden Fällen verschwindet der Verlust $\epsilon''(\omega)$. Wird jedoch mit einer Frequenz entsprechend der Relaxationsrate der Dipole angeregt ($\omega\tau = 1$), zeigt der Verlust ein Maximum.

Verteilung von Relaxationszeiten

Das Debye-Modell, wie es im vorhergehenden Abschnitt behandelt wurde, geht von Dipolen aus, die einander nicht gegenseitig beeinflussen. Entsprechend relaxieren diese unabhängig voneinander und mit derselben Relaxationszeit τ , wodurch sich im Verlust ein symmetrisches Maximum wie in Abbildung 2.3 ergibt. Derartiges Verhalten wird in der Realität selten beobachtet. Stattdessen treten häufig verbreiterte und/oder asymmetrische Verlustpeaks auf. Dies wird auf eine Verteilung der Relaxationszeiten der beteiligten dynamischen Prozesse zurückgeführt [16]. Für eine realistischere Beschreibung dielektrischer Relaxationen werden deshalb neben der Debye-Formel noch verschiedene andere Modelle angewandt. So stellt beispielsweise das Modell von Havriliak und Negami [17, 18] eine gebräuchliche Weiterentwicklung der Debye-Formel 2.10 dar:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (2.14)$$

Die Parameter $0 \leq \alpha < 1$ und $0 < \beta \leq 1$ erlauben nun auch die Beschreibung asymmetrischer und verbreiteter Relaxationsstufen bzw. -peaks. Dabei tritt mit $\alpha = 0$ und $\beta = 1$ der Debye-Fall auf. Die Havriliak-Negami-Formel beinhaltet daneben als Spezialfall die Cole-Cole-Formel [19], welche mit den Parametern $\alpha \neq 0$ und $\beta = 1$ symmetrisch verbreiterte Relaxationen beschreibt:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (2.15)$$

Einen weiteren Sonderfall des Havriliak-Negami-Modells stellt die Formel von Cole und Davidson dar [20]. Diese wird zur Beschreibung asymmetrisch verbreiteter Verlustpeaks verwendet. Dabei behält die niederfrequente Flanke ihre Debye-Form bei ($\alpha = 0$ und $\beta \neq 1$):

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)]^\beta} \quad (2.16)$$

Die Formel von Havriliak und Negami ist rein phänomenologischer Natur. Ihr liegt kein mikroskopischer Mechanismus zugrunde. Durch die einheitliche Beschreibung wird so jedoch ein Vergleich von Relaxationsphänomenen in verschiedenen Substanzen möglich. Ein Vergleich der typischen Kurvenformen für Debye-, Cole-Cole- und Cole-Davidson-Fall ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Während die Cole-Cole-Formel zu einem verbreiterten Verlustpeak führt, ergibt die Cole-Davidson-Formel ein asymmetrisches Maximum. Dieses befindet sich zudem etwas oberhalb von $\omega\tau = 1$.

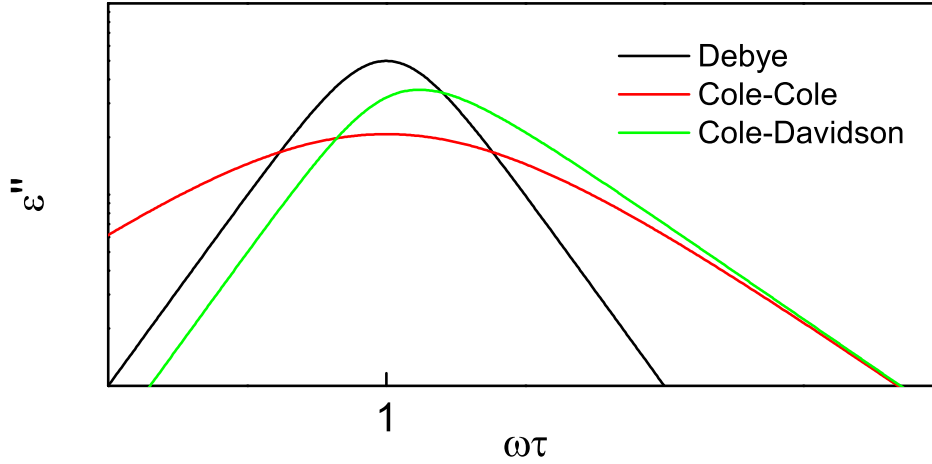


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Imaginärteils $\epsilon''(\omega)$ für den Debye-Fall sowie die beiden Grenzfälle des Havriliak-Negami-Modells, den Cole-Cole-Fall (hier mit $\alpha = 0,5$) und den Cole-Davidson-Fall (hier mit $\beta = 0,5$).

Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit

Der Orientierungsanteil der Gesamtpolarisation zeigt in der Regel eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Dies liegt im temperaturabhängigen Verhalten der Relaxationszeit τ begründet, welche die Dynamik des Systems beschreibt. Um dieses Verhalten zu erklären, geht man vom weiter oben erwähnten Bild des Dipols als Teilchen im Mehrfachmuldenpotential aus. Die Potentialminima, welche die Vorzugsorientierungen des Dipols darstellen, werden hierbei von Energiebarrieren E_B getrennt. Zur Relaxation kommt es, wenn die Dipole zwischen diesen diskreten Zuständen hin und her springen. Den makroskopischen Relaxationsprozess macht nun die Statistik der einzelnen Sprünge über die Barriere, sowie die unterschiedliche Besetzung der Zustände aus. Betrachtet man als einfaches Modell für unabhängige Dipole eine Ladung im Doppelmuldenpotential mit der Energiebarriere E_B , so erhält man für die Relaxationszeit ein thermisch aktiviertes Verhalten einem Arrhenius-Gesetz entsprechend [21]:

$$\tau = \tau_0 e^{E_B/k_B T} \quad (2.17)$$

Der Vorfaktor τ_0 bezeichnet die Anklopfzeit, welche anschaulich als die Zeit zwischen zwei Versuchen der Dipole die Energiebarriere zu überwinden gedeutet werden kann. Typische Werte hierfür liegen im Bereich reziproker ionischer Eigenfrequenzen. Bei hohen Temperaturen nähert sich τ dem Wert von τ_0 an.

In realen Systemen findet man häufig Abweichungen von diesem Arrhenius-Verhalten. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit kann in solchen Fällen oft besser mit dem empirischen Vogel-Fulcher-Tammann-Gesetz beschrieben werden [22–24]:

$$\tau = \tau_0 e^{B/(T-T_{VFT})} \quad (2.18)$$

Daneben kann die Relaxationszeit auch gänzlich temperaturunabhängig sein. Dies ist dann der Fall, wenn eine vorhandene Energiebarriere nicht übersprungen, sondern quantenmechanisch durchtunnelt wird. Dabei hängt die Relaxationszeit von der Breite der Barriere d , der Masse des Teilchens m sowie der Differenz zwischen der Höhe der Barriere U und der Energie des Teilchens E ab:

$$\tau = \tau_0 e^{(2d/\hbar)\sqrt{2m(U-E)}} \quad (2.19)$$

Ein Vergleich von thermisch aktiviertem Verhalten, Vogel-Fulcher-Tammann-Verhalten sowie quantenmechanischem Tunneln ist in Abbildung 2.5 gezeigt.

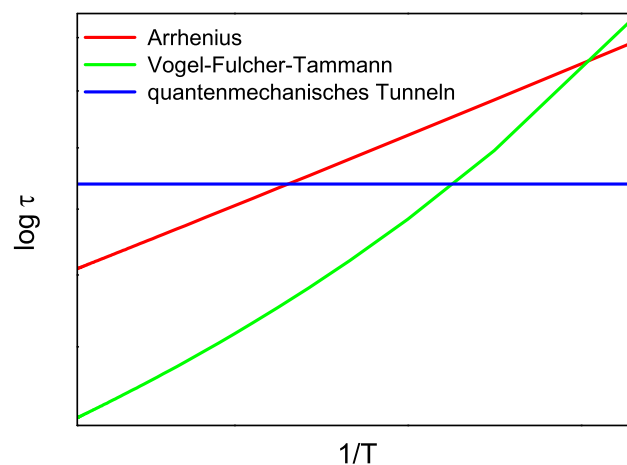


Abbildung 2.5: Verschiedene Temperaturabhängigkeiten der Relaxationszeit τ im Vergleich.

Das Bild einer dielektrischen Relaxation in der frequenzabhängigen Auftragung ist stark von der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ geprägt. Betrachtet man das Verhalten bei einer einzelnen Temperatur ergibt sich das in Abbildung 2.3 gezeigte Verhalten. Man beobachtet einen stufenartigen Abfall in $\epsilon'(\nu)$ und den zugehörigen Verlustpeak in $\epsilon''(\nu)$. Ändert man nun die Temperatur, so wirkt sich dies auf die Beweglichkeit der Dipole aus. Entsprechend verschieben sich Relaxationsstufe und Verlustpeak mit zunehmender Temperatur zu höheren Frequenzen hin. Dies ist im linken Teil von Abbildung 2.6 illustriert.

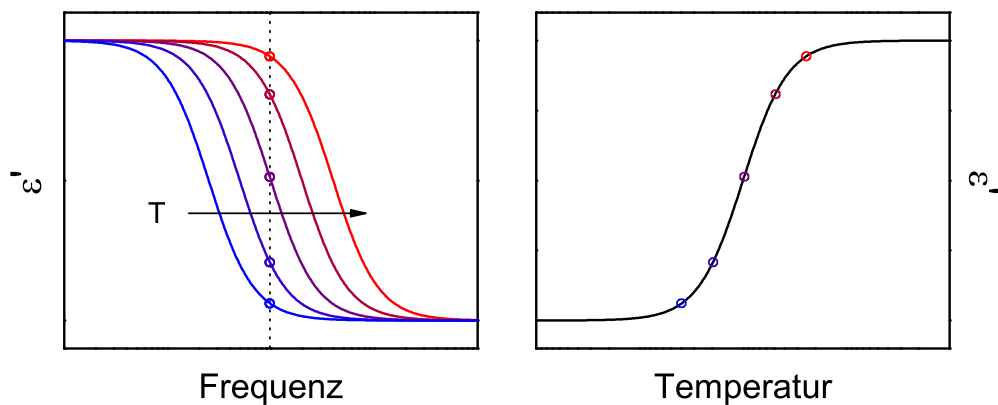


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen frequenz- und temperaturabhängiger Auftragung der dielektrischen Konstante ϵ' einer typischen Relaxation mit thermisch aktivierter Relaxationszeit τ .

Der Übergang von der frequenzabhängigen zur temperaturabhängigen Darstellung kann bei konstanter Frequenz (gestrichelte Linie in Abbildung 2.6) nachvollzogen werden. Durch die Verschiebung der Relaxationsstufe in der frequenzabhängigen Darstellung ergibt sich so auch eine Stufe in der temperaturabhängigen Auftragung (rechter Teil von Abbildung 2.6). Auf gleiche Weise erhält man auch im temperaturabhängigen Verlust ein Maximum ähnlich dem in der Frequenzabhängigkeit.

2.1.4 Beiträge der Leitfähigkeit

Die komplexe Leitfähigkeit $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$ ist folgendermaßen mit der komplexen Dielektrizitätskonstante verknüpft:

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \quad (2.20)$$

$$\sigma'(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega) \quad (2.21)$$

$$\sigma''(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon'(\omega) \quad (2.22)$$

Daraus folgt direkt, dass Leitfähigkeitsbeiträge auch in der dielektrischen Konstante zu beobachten sind. Eine rein elektronische Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} liefert demnach keinen Beitrag zum Realteil der Dielektrizitätskonstante, ergibt jedoch einen frequenzabhängigen Abfall des Verlusts: $\varepsilon''(\omega) = \sigma_{dc}/(\varepsilon_0\omega)$. Beiträge von Wechselstromleitfähigkeit wirken sich hingegen auch auf den Realteil ε' aus. Im Folgenden werden einige der dazu entwickelten Modelle kurz vorgestellt.

Hüpfleitung

Die Elektronen in einem Metall bzw. im Leitungsband eines Halbleiters bilden eine Bloch-Welle aus und sind dadurch nahezu frei über den ganzen Kristall beweglich. Eine Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit ist dann erst bei sehr hohen Frequenzen ($> 10^{12}$ Hz) zu beobachten. Voraussetzung hierfür ist eine perfekte Periodizität des Kristallgitters. Störungen der Periodizität in realen Systemen, beispielsweise hervorgerufen durch Verunreinigungen, Gitterfehler oder einen amorphen Zustand, führen jedoch dazu, dass die Wellenfunktion lokalisiert. In amorphen Halbleitern etwa, können so lokalisierte Zustände entstehen, weil sich der Überlapp zweier benachbarter Wellenfunktionen stark verringert. Die Wellenfunktionen sind dann nicht mehr über den gesamten Festkörper ausgedehnt und man erhält sogenannte Anderson-Lokalisierung [25]. Derart lokalisierte Ladungsträger können beim Anlegen eines externen Feldes auf einen benachbarten lokalisierten Platz hüpfen. Die Energiebarriere, welche zwei solche Plätze separiert, kann entweder thermisch aktiviert übersprungen oder quantenmechanisch durchtunnelt werden. Die Wahrscheinlichkeit für das Erreichen des nächsten Zustandes hängt jeweils stark von der zu überwindenden Entfernung, der Höhe der Energiebarriere sowie der Energiedifferenz zwischen Ausgangs- und Endzustand ab. Wegen der angenommenen Unordnung sind all diese Größen jedoch zufällig verteilt.

Das Zustandekommen eines frequenzabhängigen Leitfähigkeitsbeitrags der Hüpfleitung kann anhand der in Abbildung 2.7 skizzierten Potentiallandschaft anschaulich erklärt

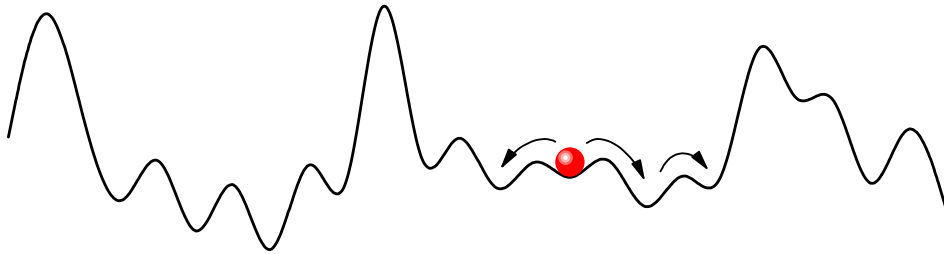


Abbildung 2.7: Illustration eines Ladungsträgers in einer eindimensionalen Potentiallandschaft.

werden. Betrachtet man eine lokalisierte Ladung bei einem externen Feld hoher Frequenz, so bewegt sich diese aufgrund der schnellen Feldumkehr lediglich zwischen zwei Positionen hin und her. Bei niedrigeren Frequenzen dagegen können mehrere Sprünge in dieselbe Richtung erfolgen. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit auf unüberwindbar hohe Energiebarrieren zu treffen, wodurch sich die Leitfähigkeit verringert.

Variable Range Hopping

Eine der bekannteren Theorien zur Hüpfleitung stellt das Modell des Variable-Range-Hopping (VRH) dar [26]. Damit lässt sich die Leitfähigkeit vieler dotierter oder amorpher Halbleiter bei tiefen Temperaturen beschreiben. Für den Ladungstransport ist hier phononenunterstütztes Tunneln von Elektronen bzw. Löchern verantwortlich. Wegen der tiefen Temperaturen ist der phononische Energiebeitrag zur Anregung nur gering. Daher müssen sich der Ausgangs- und der Endzustand des Sprungs auf einem annähernd gleichen Energieniveau befinden. Da dies zwischen benachbarten Zuständen nicht zwingend gegeben ist, kommt es nun auch zu Sprüngen unterschiedlicher Länge (Variable Range). Im VRH-Modell charakterisieren daher sowohl energetischer und räumlicher Abstand zweier lokalisierter Zustände als auch die Phononenfrequenz das Verhalten der Ladungsträger. Während bei thermisch aktiviertem Verhalten der Gleichstromleitfähigkeit ein Arrhenius-Gesetz zu beobachten ist

$$\sigma(T) \propto e^{-E/k_B T} \quad (2.23)$$

findet man beim Variable-Range-Hopping die typische Temperaturabhängigkeit:

$$\sigma(T) \propto e^{-(T_0/T)^{1/4}} \quad (2.24)$$

Neben der Gleichstromleitfähigkeit der betreffenden Systeme macht das VRH-Modell auch Aussagen über deren Wechselstromleitfähigkeit. Danach ist diese proportional zu einer Potenz der Anregungsfrequenz:

$$\sigma_{ac}(\omega) \propto \omega^s \quad (2.25)$$

Typische Werte für den Frequenzexponenten liegen dabei im Bereich $s \approx 0,8$ [26, 27].

Universal Dielectric Response

Nach Auswertung zahlreicher Leitfähigkeitsspektren verschiedener Systeme wurde für $\sigma'(\omega)$ ein universelles Verhalten gefunden. Die dadurch erhaltene phänomenologische Beschreibung der Frequenzabhängigkeit von Hüpflungsprozessen ist als Universal Dielectric Response (UDR) bekannt [28]. Es zeigt sich, dass die Leitfähigkeit einem Potenzgesetz $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$ folgt und davon abweichend zu tiefen Frequenzen hin den konstanten Wert der Gleichstromleitfähigkeit annimmt. Gemäß der Kramers-Kronig-Relation erhält man so auch für den Imaginärteil ein Potenzgesetz:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_0 \omega^s \quad (2.26)$$

$$\sigma''(\omega) = \tan(s\pi/2) \cdot \sigma_0 \omega^s \text{ mit } 0 < s \leq 1 \quad (2.27)$$

Bei der Größe σ_0 handelt es sich um einen phänomenologisch begründeten Vorfaktor ohne physikalische Bedeutung. Aus dem Frequenzexponenten s lassen sich jedoch Rückschlüsse auf den Hüpfmechanismus und die beteiligten Ladungsträger ziehen. Dazu vergleicht man die Temperaturabhängigkeit $s(T)$ mit Vorhersagen aus verschiedenen Modellen [27, 29].

2.1.5 Maxwell-Wagner-Polarisation

Neben den bisher besprochenen intrinsischen Phänomenen beobachtet man im Experiment häufig noch weitere Beiträge extrinsischen Ursprungs. Dabei tritt eine zusätzliche Polarisation auf, die auf Ladungsinhomogenitäten aufgrund von externen und/oder internen Kontakten zurückgeht. Diese Beiträge werden unter dem Begriff der Maxwell-Wagner-Polarisation zusammengefasst [30, 31]. Sie können in bestimmten Fällen um Größenordnungen über der intrinsischen Polarisation liegen und daher das dielektrische Spektrum im jeweiligen Frequenzbereich dominieren.

Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit verwendeten dielektrischen Messtechniken erfordern das Aufbringen metallischer Kontakte auf die Probenoberfläche. Da es sich bei den untersuchten Proben um Halbleiter handelt, stellt der so erzeugte Kontakt in der Regel keinen Ohmschen Kontakt dar. Stattdessen bildet sich am Metall-Halbleiter-Kontakt durch Bandverbiegung eine dünne ladungsträgerverarmte Schicht aus. Eine solche Anordnung wirkt im Prinzip wie eine Schottky-Diode.

Eine dünne isolierende Schicht an der Probenoberfläche kann sich auch bilden, wenn diese eine vom Inneren der Probe abweichende Stöchiometrie aufweist. Dies kann je nach Atmosphäre bereits bei der Probenherstellung oder auch durch spätere Oxidation auftreten.

Diese beiden Effekte werden als Elektrodenpolarisation bezeichnet und wirken sich sowohl auf die dielektrische Konstante ϵ' als auch auf den dielektrischen Verlust ϵ'' aus. Einerseits stellt die dünne isolierende Schicht einen verlustbehafteten Kondensator mit meist sehr hoher Kapazität dar und bildet so die bestimmende Komponente der gemessenen Gesamtkapazität. Andererseits reduziert sich durch die verminderte Gesamtleitfähigkeit der dielektrische Verlust (vgl. Gleichung 2.21). Das frequenzabhängige Verhalten eines solchen Systems, wie es sich aus dem Zusammenwirken der einzelnen Komponenten ergibt, wird in Abschnitt 2.1.6 diskutiert.

Weiterhin können in einem polykristallinen Festkörper auch innere Ladungsinhomogenitäten auftreten. Hierbei kommt den Korngrenzen eine besondere Bedeutung zu. Diese können ähnlich der ladungsträgerarmen Schichten an der Probenoberfläche eine sehr hohe Kapazität erzeugen. In der vorliegenden Arbeit wurden jedoch ausschließlich einkristalline Proben untersucht, wodurch dieser Effekt nicht zum Tragen kommt.

2.1.6 Beschreibung mittels Ersatzschaltbild

Im Frequenzbereich der Orientierungspolarisation ($\lesssim 10^{12}$ Hz) sind mitunter alle der bisher erörterten Vorgänge beobachtbar. Dabei kann es vorkommen, dass entweder ein einzelner Prozess einen bestimmten Frequenzbereich dominiert oder dass es zu einer Über-

lagerung mehrerer Effekte bei ähnlichen Frequenzen kommt. Um deren einzelne Beiträge im gemessenen Spektrum trennen zu können, versucht man, die Anordnung aus Probe und Kontakten durch ein Ersatzschaltbild zu beschreiben. Ein solches Ersatzschaltbild erlaubt dann das Simulieren verschiedener Modelle bzw. das Anpassen gemessener Daten. So lassen sich wiederum Erkenntnisse über die zugrunde liegenden mikroskopischen Vorgänge wie z. B. die charakteristischen Größen einer Relaxation gewinnen.

Mit dem in Abbildung 2.8 dargestellten Ersatzschaltbild lassen sich die wichtigsten Merkmale des dielektrischen Antwortverhaltens der meisten dotierten Halbleiter beschreiben. Darin bleiben intrinsische Relaxationsprozesse jedoch zunächst unberücksichtigt. Das Schaltbild setzt sich im Wesentlichen aus zwei RC-Gliedern in Reihe zusammen. Ein RC-Glied stellt dabei einen verlustbehafteten Kondensator dar und bildet die in Abschnitt 2.1.5 behandelte Maxwell-Wagner-Polarisation ab. Der intrinsische Teil des Schaltbildes besteht aus der Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} , der dielektrischen Konstante bei hohen Frequenzen ϵ_∞ sowie der Wechselstromleitfähigkeit, die hier durch die UDR-Beschreibung Eingang findet:

$$\sigma'_{int}(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_0 \omega^s \quad (2.28)$$

$$\sigma''_{int}(\omega) = \tan(s\pi/2) \cdot \sigma_0 \omega^s + \omega \epsilon_0 \epsilon_\infty \quad \text{mit } 0 < s \leq 1 \quad (2.29)$$

Die frequenzabhängige Antwort dieses Schaltbildes ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Dabei zeigen die durchgezogenen Linien jeweils das Verhalten des gesamten Schaltbildes, während die gestrichelten Linien nur den intrinsischen Teil entsprechend der Gleichungen 2.28 und 2.29 wiedergeben. Die Parameter wurden dabei entsprechend gewählt, um das typische Verhalten dotierter Halbleiter mit Schottky-Kontakten zu verdeutlichen [32].

Der intrinsische Anteil zeigt bei tiefen Frequenzen die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} (siehe Teil (c) in Abbildung 2.8). Zu höheren Frequenzen wird diese von der Wechselstromleitfähigkeit überlagert. Die Kurve weist in der doppelt-logarithmischen Darstellung eine Steigung entsprechend dem Frequenzexponenten s auf. Nach Gleichung 2.21 ist dieses Verhalten auch im dielektrischen Verlust $\epsilon''(\nu)$ zu beobachten (vgl. Teil (b) der Abbildung). Während σ_{dc} keinen Einfluss auf die dielektrische Konstante $\epsilon'(\nu)$ hat, ist hier der Beitrag der Wechselstromleitfähigkeit bei tiefen Frequenzen deutlich zu sehen. Für hohe Frequenzen strebt $\epsilon'(\nu)$ gegen ϵ_∞ .

Berücksichtigt man nun auch den Beitrag des Kontakt-RC-Gliedes, so zeigt das System durch die Maxwell-Wagner-Polarisation eine deutlich veränderte Antwort. Insbesondere der niederfrequente Bereich wird dabei überwiegend von der dünnen Verarmungszone (vgl. Abschnitt 2.1.5) dominiert. Diese stellt einerseits einen großen Widerstand

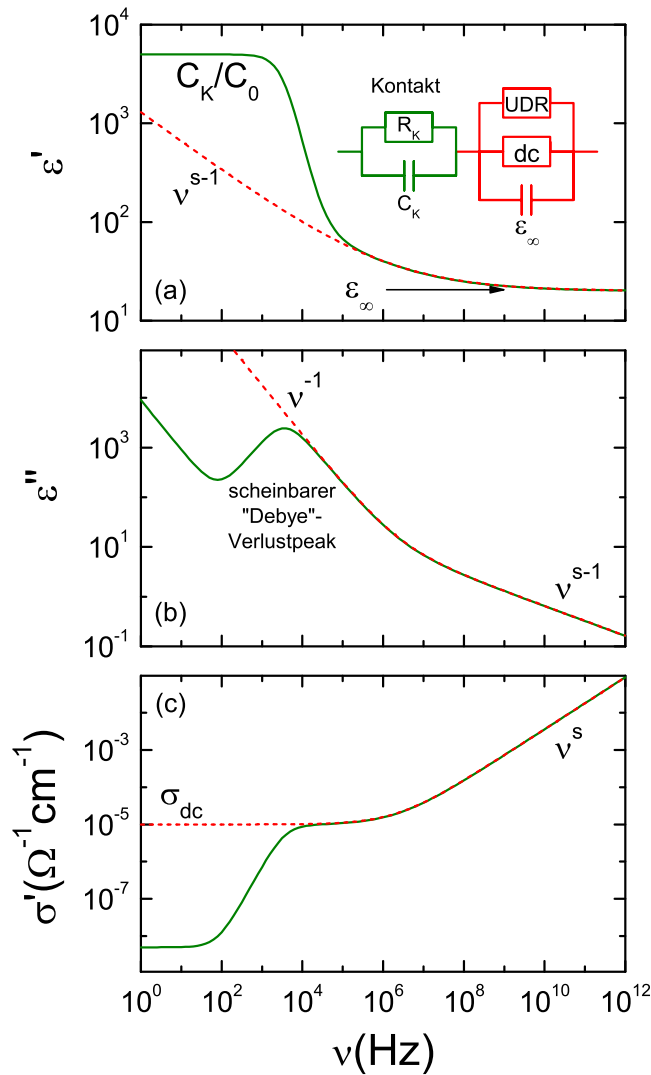


Abbildung 2.8: Dielektrische Konstante (a), dielektrischer Verlust (b) und Leitfähigkeit (c) des in (a) gezeigten Ersatzschaltbildes als Funktion der Frequenz. Während die durchgezogenen Linien die Antwort des gesamten Schaltbildes darstellen, zeigen die gestrichelten Linien lediglich den intrinsischen Anteil gemäß der Gleichungen 2.28 und 2.29 (nach [32]).

R_K dar, der in (c) bei tiefen Frequenzen die Gesamtleitfähigkeit bestimmt. Andererseits wirkt diese Schicht als große Kapazität C_K und ist somit nach Division durch die Leerkapazität C_0 für die enormen Werte der dielektrischen Konstante in (a) verantwortlich. Mit steigender Frequenz wirkt die Kontaktkapazität zunehmend als Kurzschluss und überbrückt so auch den Kontaktwiderstand. Dadurch geht der Einfluss des Kontakt-RC-

Gliedes bei hohen Frequenzen verloren und das intrinsische Probenverhalten tritt in den Vordergrund. Der Übergangsbereich vom kontaktdominierten zum intrinsischen Regime wird von einem stufenartigen Abfall in $\epsilon'(\nu)$ und einem Maximum in $\epsilon''(\nu)$ markiert (siehe (a) und (b)). Obwohl kein mikroskopischer Relaxationsprozess vorhanden ist, beobachtet man also die typische Signatur einer Debye-Relaxation (vgl. Abschnitt 2.1.3). Die Relaxationszeit des Schaltbildes kann dabei mit dem Probenwiderstand R_p näherungsweise als $\tau \approx R_p C_K$ angegeben werden [32]. Die in Abbildung 2.8 verwendeten Parameter ergeben so ein $\tau \approx 45 \mu\text{s}$ und entsprechend für die Position des Maximums $\nu = 1/(2\pi\tau) \approx 3,5 \text{ kHz}$.

Wie bereits erwähnt, beinhaltet das Schaltbild in der bisher gezeigten einfachen Form kein intrinsisches Relaxationsverhalten. Um ein solches beschreiben bzw. anpassen zu können, ist der intrinsische Teil des Schaltbildes um weitere parallel geschaltete Elemente entsprechend der Debye-Formel (Gleichungen 2.10, 2.11, 2.12) bzw. ihrer Erweiterungen zu ergänzen.

2.2 Magnetismus

Magnetismus kann mittels klassischer Mechanik bzw. Elektrodynamik nicht vollständig beschrieben werden. Es handelt sich viel mehr um ein quantenmechanisches Phänomen. Anhand der beobachteten Suszeptibilität lässt sich der Magnetismus in Festkörpern grob in drei Gruppen einteilen [33]:

Diamagnetismus Bei Diamagnetismus handelt es sich um einen induzierten Effekt. Ein externes Feld H induziert magnetische Dipole, die dem externen Feld entgegengerichtet sind. Entsprechend ist die Suszeptibilität eines Diamagneten negativ:

$$\chi_{dia} < 0 \quad (2.30)$$

Diamagnetismus tritt in allen Materialien auf, ist jedoch wegen der Schwäche des Effektes nur in Abwesenheit von Paramagnetismus oder kollektivem Magnetismus von Bedeutung.

Paramagnetismus In Paramagneten existieren permanente magnetische Dipole. Diese werden von einem externen Feld H ausgerichtet und verstärken dieses. Daher ist die Suszeptibilität bei Paramagneten positiv:

$$\chi_{para} > 0 \quad (2.31)$$

Da die Orientierung der magnetischen Dipole durch thermische Bewegungen gestört wird, weist die Suszeptibilität eines Paramagneten eine Temperaturabhängigkeit auf. Die permanenten magnetischen Momente lassen sich dabei wiederum in zwei Gruppen unterteilen:

lokalisierte Momente Diese werden von Elektronen auf teilweise gefüllten inneren Schalen hervorgerufen (z. B. 4f-Elektronen der Seltenen-Erden). Dies wird als Langevin-Paramagnetismus bezeichnet. Er folgt bei hohen Temperaturen einem Curie-Gesetz:

$$\chi_{Langevin}(T) = \frac{C}{T} \quad (2.32)$$

Momente freier Elektronen Die Leitungselektronen tragen ein magnetisches Moment von $1\mu_B$ und rufen so den Pauli-Paramagnetismus hervor. Dieser zeigt kaum Temperaturabhängigkeit und ist deutlich kleiner als der Langevinsche Paramagnetismus lokalisierter Momente.

kollektiver Magnetismus Kollektiver Magnetismus wird durch Austauschwechselwirkungen zwischen permanenten magnetischen Momenten verursacht und ist somit nicht auf ein externes Magnetfeld angewiesen. Charakteristisches Merkmal für Materialien mit kollektivem Magnetismus ist die Existenz einer kritischen Temperatur T_C , die den Übergang vom ungeordneten zum geordneten Zustand markiert. Im ungeordneten Zustand wird paramagnetisches Verhalten beobachtet. Das Verhalten unterhalb der kritischen Temperatur T_C hängt von der Art der ausgebildeten Ordnung ab. Hier werden Ferro-, Ferri- und Antiferromagneten unterschieden (siehe hierzu Abschnitt 2.2.2).

2.2.1 Austauschwechselwirkungen

Die magnetische Wechselwirkung, die kollektivem Magnetismus zugrunde liegt, kann auf verschiedene Arten zustande kommen. Man unterscheidet dabei magnetische Dipolwechselwirkung sowie direkte und indirekte Austauschwechselwirkungen. Es zeigt sich, dass die magnetische Dipolwechselwirkung deutlich zu schwach ist, um langreichweitige magnetische Ordnung bei hohen Temperaturen hervorzurufen.

Direkte Austauschwechselwirkung tritt auf, wenn die Elektronenhüllen benachbarter magnetischer Atome überlappen. Dabei handelt es sich um einen rein quantenmechanischen Effekt, der auf das Pauli-Prinzip zurückgeht. Im Heisenberg-Modell beträgt die Austauschenergie zweier Atome mit den Spins S_i und S_j :

$$E = -2JS_i \cdot S_j \quad (2.33)$$

Ein positives Austauschintegral J bedeutet dabei ferromagnetische Kopplung, während ein negatives J antiferromagnetische Kopplung kennzeichnet.

Durch indirekten Austausch können Spins auch wechselwirken, wenn kein Überlapp ihrer Elektronenhüllen vorhanden ist. Je nach Beschaffenheit des magnetischen Materials bzw. der beteiligten Ionen kann man Superaustausch, Doppelaustausch oder die sogenannte Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-Austauschwechselwirkung (RKKY) beobachten.

Beim Superaustausch wird die Wechselwirkung zwischen zwei magnetischen Ionen über ein dazwischenliegendes diamagnetisches Ion (z. B. O^{2-}) realisiert. Ob die Art der Kopplung dabei ferro- oder antiferromagnetisch ist, hängt hauptsächlich von der Besetzung der jeweils überlappenden Orbitale ab. Eine Vorhersage der zu erwartenden Austauschwechselwirkungen erlauben die Goodenough-Kanamori-Regeln für den Superaustausch. Sie lauten in vereinfachter Form [34, 35]:

- Die Wechselwirkung zweier Ionen über ein dazwischenliegendes Ion ist stark antiferromagnetisch, wenn die beteiligten Orbitale besetzt sind.
- Bei Wechselwirkung eines besetzten mit einem unbesetzten Orbital kommt es zu ferromagnetischer Kopplung. Diese ist gegenüber der antiferromagnetischen jedoch deutlich schwächer.

Diese Betrachtungen haben Gültigkeit, wenn der Winkel zwischen den beteiligten Ionen 180° beträgt. Bei kleineren Bindungswinkeln können sich die Vorzeichen der Kopplung jedoch ändern. Daneben kann auch ein Austausch über zwei dazwischenliegende Ionen stattfinden. Superaustausch tritt beispielsweise in perowskitartigen Manganaten, wie sie in dieser Arbeit in Kapitel 5 behandelt werden, auf.

Magnetische Kopplung durch Doppelaustausch tritt in Verbindungen mit magnetischen Ionen gemischter Valenz auf, wie sie beispielsweise in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ mit $Mn^{3+/4+}$ vorkommen. Dabei wird das Hüpfen des zusätzlichen Elektrons des Mn^{3+} zu einem benachbarten Ion begünstigt, wenn die Spins der Manganionen parallel ausgerichtet sind. Entsprechend liegt eine ferromagnetische Kopplung vor.

Die RKKY-Austauschwechselwirkung tritt in Metallen mit lokalisierten magnetischen Momenten auf. Der Austausch findet dabei über die Valenzelektronen statt. Aufgrund seines oszillierenden Verhaltens ändert das Austauschintegral J sein Vorzeichen als Funktion des Abstandes der magnetischen Momente.

2.2.2 Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus

Wie oben bereits angedeutet, zeichnen sich Substanzen mit kollektivem Magnetismus dadurch aus, dass ihre magnetischen Momente unterhalb einer kritischen Temperatur T_C spontan, d. h. ohne externes Feld, eine langreichweitige Ordnung ausbilden. Die Art der ausgebildeten Ordnung hängt dabei sowohl von der Struktur des Materials als auch vom

Zusammenspiel der Austauschwechselwirkungen (siehe Abschnitt 2.2.1) ab. Anhand der magnetischen Ordnung lassen sich Ferromagneten, Ferrimagneten und Antiferromagneten unterscheiden. Ein Überblick über die jeweils typischen Ordnungsformen ist in Abbildung 2.9 gegeben.

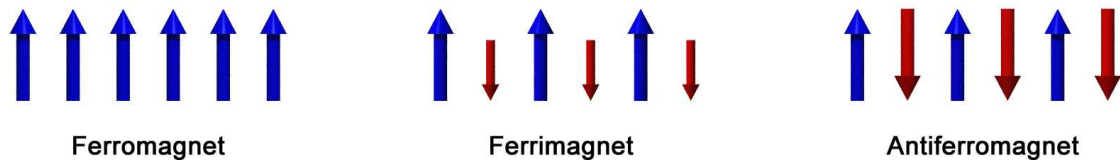


Abbildung 2.9: Skizze der Spinanordnung der häufigsten magnetischen Ordnungen.

In einem einfachen Ferromagneten sind dabei bei $T = 0$ K sämtliche Spins parallel angeordnet. Gewöhnlich erstreckt sich diese Ordnung jedoch nicht auf den gesamten Kristall, sondern ist auf kleinere Bereiche, die sogenannten Domänen, begrenzt. Eine makroskopische Magnetisierung kann erst beobachtet werden, wenn die einzelnen Domänen gleich orientiert sind, was durch Anlegen eines externen Feldes geschieht. Die kritische Temperatur, die den Übergang von paramagnetischer zu ferromagnetischer Phase markiert, wird als Curie-Temperatur T_C bezeichnet.

In einem Ferrimagneten existieren zwei magnetische Untergitter, die für sich betrachtet jeweils ferromagnetisch sind. Allerdings sind die beiden Untergitter antiparallel zueinander angeordnet. Wenn sich nun die Sättigungsmagnetisierungen der beiden Gitter unterscheiden, verbleibt entsprechend eine Gesamtmagnetisierung.

Bei einem Antiferromagneten handelt es sich um einen Spezialfall eines Ferrimagneten. Hier sind die Magnetisierungen der beiden Untergitter gleich groß und kompensieren sich daher. Die Ordnung setzt bei der Néel-Temperatur T_N ein. Die in Abbildung 2.9 skizzierte antiferromagnetische Anordnung stellt dabei den einfachsten Fall dar. Daneben existieren komplexere Ordnungen wie beispielsweise der sogenannte A-Typ-Antiferromagnet. Hier besteht die magnetische Struktur aus in einer Ebene ferromagnetisch gekoppelten Spins. Die Ankopplung an die jeweils nächste Ebene ist antiferromagnetisch (vgl. Abbildung 5.3).

Während die Suszeptibilitäten in der geordneten Phase jeweils komplexe Verläufe zeigen, folgen sie in der paramagnetischen Phase deutlich oberhalb der jeweiligen Ordnungstemperaturen dem Curie-Weiß-Gesetz:

$$\chi \propto \frac{C}{T - \Theta} \quad (2.34)$$

Die Curie-Weiß-Temperatur Θ bildet dabei ein Maß für die mittlere Wechselwirkung. Ihr Betrag entspricht daher in Systemen ohne Spinfrustration in etwa der magnetischen

Ordnungstemperatur. Während eine positive Curie-Weiß-Temperatur Θ auf ferromagnetische Ordnung schließen lässt, bedeutet eine negative Curie-Weiß-Temperatur Θ meist antiferromagnetisches Verhalten. Ein Vergleich zweier typischer Suszeptibilitätskurven findet sich in Abbildung 2.10. Bei ferromagnetischer Ordnung weist die Suszeptibilität bei T_C eine Singularität auf. Darunter ruft bereits ein beliebig kleines äußeres Feld eine endliche Magnetisierung hervor. Im Antiferromagneten dagegen zeigt die Suszeptibilität bei T_N einen deutlichen Knick und nimmt unterhalb dieser Anomalie wieder ab.

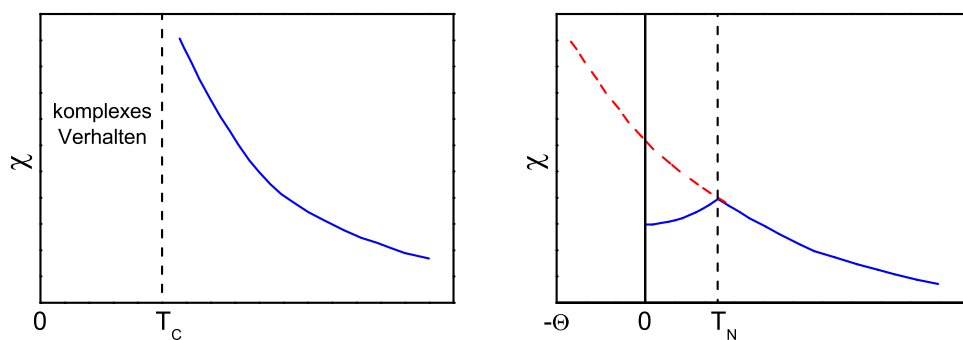


Abbildung 2.10: Schematischer Verlauf der magnetischen Suszeptibilitäten eines Ferromagneten (links) und eines Antiferromagneten (rechts) (nach [13]).

Neben den bisher besprochenen und in Abbildung 2.9 skizzierten einfachen magnetischen Ordnungen existieren noch zahlreiche komplexere Ordnungsformen. Dazu zählen etwa verkantete Antiferromagneten, die aufgrund nicht exakt antiparalleler Spinanordnung eine endliche Sättigungsmagnetisierung aufweisen. Ein weiteres Beispiel stellen magnetische Spiralstrukturen dar. Hier liegt ferromagnetische Kopplung innerhalb einer Ebene vor. Die benachbarten Ebenen sind dazu jeweils etwas verdreht, so dass die Spins entlang der Richtung senkrecht zur Ebene zu rotieren scheinen. Diese spezielle Ordnungsform spielt für bestimmte Multiferroika eine besondere Rolle (siehe Abschnitt 2.4.4 sowie die Kapitel 4 und 5).

2.3 Ferroelektrizität

Ferroelektrizität stellt die polare Analogie zum Ferromagnetismus dar. Ferroelektrika zeigen eine spontane Polarisation und besitzen somit auch ohne externes elektrisches Feld ein elektrisches Dipolmoment. Darüber hinaus ist die Polarisation eines ferroelektrischen Materials mittels elektrischem Feld schaltbar. Voraussetzung für die Existenz einer elek-

trischen Polarisierung ist dabei immer das Fehlen von Inversionssymmetrie. Abhängig davon wie in einem nicht inversionssymmetrischen Kristall ein Dipolmoment auftritt, unterscheidet man [36]:

Piezoelektrika Hier findet eine Verschiebung der Ionen in der Einheitszelle als Antwort auf mechanische Verformung des Kristalls statt.

Pyroelektrika Diese Stoffe zeigen einen strukturellen Phasenübergang an dem die Inversionssymmetrie gebrochen wird und eine spontane Polarisierung auftritt.

Ferroelektrika Lässt sich die spontane Polarisierung durch ein externes elektrisches Feld umpolen spricht man von Ferroelektrizität.

Damit sind ferroelektrische Substanzen eine Teilmenge der Pyroelektrika, welche wiederum eine Teilmenge der Piezoelektrika bilden. Analog zum Ferromagnetismus kann auch die elektrische Suszeptibilität χ'_{el} eines Ferroelektrikums oberhalb der kritischen Temperatur T_C mit einem Curie-Weiß-Gesetz beschrieben werden:

$$\epsilon' \approx \chi'_{el} = \frac{C_{el}}{T - \Theta} \quad (2.35)$$

2.3.1 Kanonische Ferroelektrika

Grundsätzlich lassen sich die kanonischen Ferroelektrika anhand ihres jeweiligen Übergangs in zwei Hauptgruppen einteilen. Man unterscheidet in Ferroelektrika mit Verschiebungsübergang einerseits und Ordnung-Unordnung-Übergang andererseits [13]. Die bekanntesten Vertreter der Gruppe mit Verschiebungsübergang sind die Perowskite wie beispielsweise BaTiO_3 (siehe Abbildung 2.11). In diesem System findet bei T_C ein Übergang von kubischer zu tetragonaler Symmetrie statt. Dabei verschieben sich die positiv geladenen (Ti^{4+} und Ba^{2+}) gegen die negativ geladenen (O^{2-}) Ionen, wodurch ein Dipolmoment entsteht. Die Verschiebung ist beim Ti^{4+} -Ion am größten und liegt hier im Bereich einiger pm.

Ferroelektrika mit Ordnung-Unordnung-Übergang weisen bereits in der unpolaren Phase polare Mikrozustände auf. Zeitlich gemittelt sind diese allerdings symmetrisch besetzt, so dass keine Polarisierung vorhanden ist. Mit Unterschreiten der Übergangstemperatur tritt jedoch eine Asymmetrie in der Besetzung auf und der Kristall wird ferroelektrisch. Bekannte Beispiele hierfür sind Kristalle mit Wasserstoffbrückenbindungen wie etwa KH_2PO_4 . Oberhalb von T_C sind hier die Protonen entlang der Wasserstoffbrücke symmetrisch verteilt. In der polaren Phase dagegen ziehen die Protonen ein Ende der Bindung dem anderen vor, wodurch schließlich eine Polarisierung hervorgerufen wird.

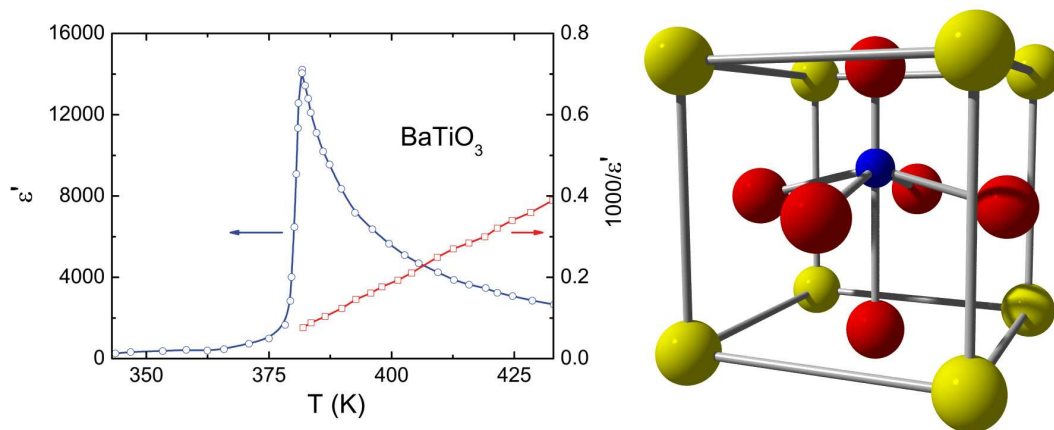


Abbildung 2.11: Dielektrische Konstante (Kreise) von BaTiO_3 im Bereich der kritischen Temperatur [37]. Im Bereich oberhalb des Übergangs folgt $\epsilon'(T)$ dem Curie-Weiß-Gesetz aus Gleichung 2.35. Rechts ist die Verschiebung des Ti^{4+} -Ions (blau) gegen die oktaedrische Sauerstoffumgebung (rot) in einer vereinfachten Perowskitstruktur illustriert.

Neben diesen beiden Hauptarten von Ferroelektrika existieren weitere Substanzen, deren ferroelektrisches Verhalten auf teils komplexere Mechanismen zurückgeht. Dazu zählen auch die sogenannten Relaxorferroelektrika, die im folgenden Abschnitt kurz vorgestellt werden sollen.

2.3.2 Relaxorferroelektrizität

Bei den bisher diskutierten Ferroelektrika ist keine Frequenzabhängigkeit des ferroelektrischen Ordnungsverhaltens zu beobachten. Im Falle von Relaxorferroelektrizität gilt dies jedoch nicht. Ein solches Ferroelektrikum zeichnet sich dadurch aus, dass die dielektrische Anomalie gegenüber kanonischen Ferroelektrika einerseits stark verbreitert ist und zum anderen eine signifikante Frequenzabhängigkeit aufweist. Ein bekanntes System, das Relaxorverhalten zeigt, ist $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (kurz: PMN) [38, 39]. Die Dispersion am Übergang ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Dabei zeigt sich zunächst ein Anstieg der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ_s (+ in Abbildung 2.12). Von diesem gemeinsamen Verlauf zweigen mit sinkender Temperatur schließlich die Kurven der einzelnen Anregungsfrequenzen ab. Man beobachtet infolgedessen mit zunehmender Frequenz eine Verschiebung des Maximums zu höheren Temperaturen.

Die mikroskopischen Ursachen für relaxorferroelektrisches Verhalten sind noch nicht vollständig verstanden. Im Folgenden sollen die wichtigsten Überlegungen zur Erklärung des beobachteten Verhaltens kurz vorgestellt werden. Ein Erklärungsansatz geht

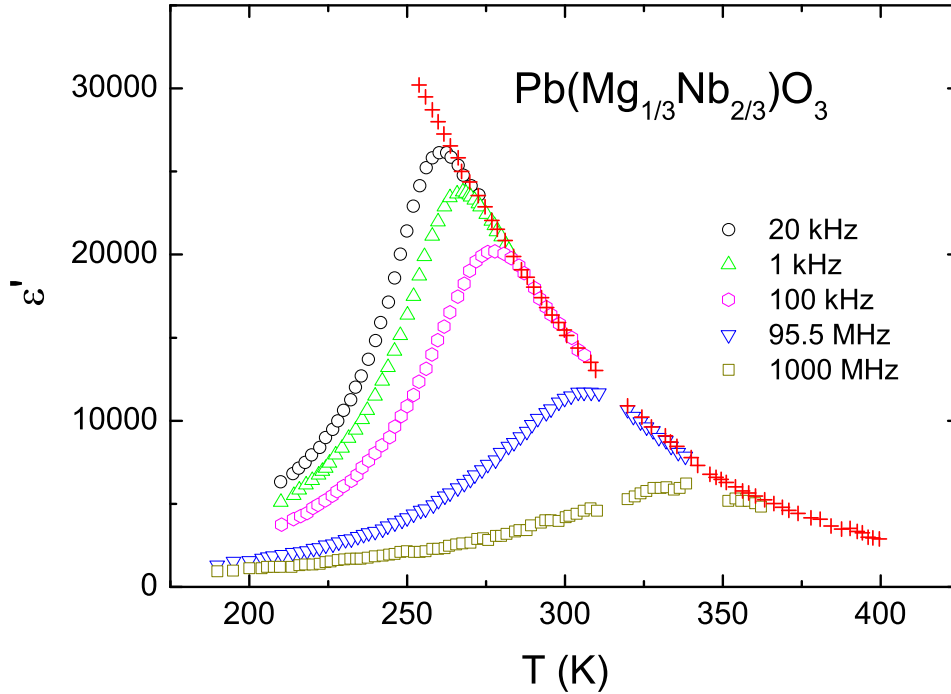


Abbildung 2.12: Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante ϵ' in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ für verschiedene Frequenzen. Ebenfalls gezeigt ist der Verlauf der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ_s (+) [38].

davon aus, dass Unordnung, wie sie in Mischsystemen wie dem bereits erwähnten PMN vorkommt, eine entscheidende Rolle für die Relaxorferroelektrizität spielt. Durch diese Unordnung variiert das Mg-Nb-Verhältnis über den gesamten Kristall. Das hätte nach [40] zur Folge, dass sich auch die Curie-Temperaturen in einzelnen Bereichen des Kristalls unterscheiden würden. Es gäbe somit einen Temperaturbereich, in dem polare und unpolare Bereiche nebeneinander vorliegen würden, wodurch sich der beobachtete Übergang verbreitert. Um nun auch die deutliche Frequenzabhängigkeit des Maximums erklären zu können, betrachtet man die Stabilität der einzelnen polaren Bereiche anhand der freien Energie [39]. Im Falle einer makroskopischen Domäne sind zwei Polarisationszustände durch eine Energiebarriere ΔG getrennt, die ein Vielfaches der thermischen Energie $k_B T$ beträgt. Der Zustand einer solchen Domäne ist daher stabil. Da die beteiligten Energien hier jedoch mit dem Volumen skalieren, reduziert sich die Energiebarriere bei Verkleinerung der Domäne, bis sie schließlich bei Domänengrößen von etwa $(100 \text{ \AA})^3$ bei typischen Perowskiten im Bereich von $k_B T$ liegt. Dadurch wird die Domäne instabil

gegen thermische Anregung und es ergibt sich eine dynamische Unordnung dieser mikroskopischen polaren Regionen bei höheren Temperaturen. Beim Abkühlen frieren die Bereiche dann nach und nach ein und es zeigt sich das bekannte Verhalten einer dielektrischen Relaxation (vergleiche Abschnitt 2.1.3). Die Temperaturabhängigkeit der zugehörigen Relaxationszeit folgt dabei häufig einem Vogel-Fulcher-Tammann-Gesetz (siehe Gleichung 2.18) [38, 41].

2.4 Der magnetoelektrische Effekt in Multiferroika

Die Geschichte des magnetoelektrischen Effekts reicht zurück bis ins 19. Jahrhundert. Pierre Curie wies 1894 auf die mögliche Existenz intrinsischen magnetoelektrischen Verhaltens hin [42]. Der experimentelle Nachweis konnte jedoch erst um 1960 in Cr_2O_3 erbracht werden [11, 43–46]. Bei dem magnetoelektrischen Effekt handelt es sich um die Kopplung elektrischer und magnetischer Felder in Materie [7]:

$$P(\vec{E}, \vec{H}) = P_S + \epsilon_0 \epsilon E + \alpha_{me} H + \dots \quad (2.36)$$

$$M(\vec{E}, \vec{H}) = M_S + \mu_0 \mu H + \alpha_{me} E + \dots \quad (2.37)$$

Dadurch wird es möglich, eine elektrische Polarisation durch ein Magnetfeld zu induzieren und umgekehrt eine Magnetisierung durch ein elektrisches Feld zu erzeugen. Der Tensor α_{me} beschreibt dabei den linearen magnetoelektrischen Effekt. Auf die ebenfalls vorhandenen Effekte höherer Ordnung soll hier nicht eingegangen werden. Die Entdeckung des magnetoelektrischen Effekts löste erhebliche Forschungsaktivität auf diesem Gebiet aus, da man sich zahlreiche technische Anwendungsmöglichkeiten erhofft. Als denkbare Einsatzbereiche werden unter anderem diskutiert [7, 47, 48]:

nichtbinäre Speicherelemente Das Vorhandensein von mehr als zwei unterscheidbaren Polarisationszuständen könnte genutzt werden, um mehr als ein Bit Information in einer einzelnen Domäne zu speichern und so die Speicherdichte erheblich zu erhöhen.

elektrisches Auslesen magnetischer Speicher Die Zustände eines magnetischen Speichermediums könnten kapazitiv ausgelesen werden, was einerseits weniger Wärme erzeugen würde als die heute üblichen magnetoresistiven Leseköpfe. Andererseits ist wegen der höheren erreichbaren Genauigkeit bei kapazitivem Auslesen eine weitere Miniaturisierung denkbar.

magnetoelektrische Schalter Durch Anlegen eines Magnetfeldes könnte die elektrische Polarisation bzw. die dielektrische Konstante eines Elements geschaltet werden.

Magnetfeldsensoren Die Verwendung von magnetoelektrischen Kompositmaterialien erlaubt heute bereits das Messen von Magnetfeldern im Bereich einiger nT.

Es konnte jedoch bald gezeigt werden, dass der in einem Material zu erwartende magnetoelektrische Effekt eine Obergrenze hat [49, 50]:

$$\alpha_{ij}^2 < \chi_{ii}^e \chi_{jj}^m \quad (2.38)$$

Demnach ist mit einem hohen magnetoelektrischen Koeffizienten α nur dann zu rechnen, wenn die elektrischen bzw. magnetischen Suszeptibilitäten χ^e und χ^m einer Substanz besonders groß sind. Dies ist insbesondere bei Ferroelektrika bzw. Ferromagneten gegeben. In der Hoffnung auf große magnetoelektrische Effekte begann man deshalb mit der Suche nach Verbindungen, die gleichzeitig ferroelektrisch und ferromagnetisch sind, den sogenannten Multiferroika. Dieser Begriff wurde von Hans Schmid geprägt, der auch eine gebräuchliche Definition lieferte [10]. Danach spricht man von einem multiferroischen Material, wenn dieses zwei oder mehr ferroische Eigenschaften in derselben Phase, also gleichzeitig, zeigt. Diese verhältnismäßig strikte Definition wurde mittlerweile etwas aufgeweicht, weshalb in der gegenwärtigen Literatur auch Substanzen mit zwei oder mehr antiferroischen Ordnungen als Multiferroika bezeichnet werden. Die am häufigsten anzutreffende Kombination ist dabei die Koexistenz von antiferromagnetischer Ordnung mit einer ferroelektrischen Polarisation.

Bei der Suche nach multiferroischen Verbindungen ging man zunächst von bekannten ferroelektrischen Perowskiten aus. Man versuchte die unmagnetischen $3d^0$ -Ionen auf dem B -Platz durch magnetische $3d^n$ -Ionen zu ersetzen. So gelangte man zu Verbindungen wie $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, einem ferroelektrischen Ferromagneten [51]. Es zeigte sich jedoch bald, dass die Möglichkeiten für starke Magnetoelektrika dieser Art begrenzt sind. Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass klassische ferroelektrische Perowskite wie z. B. BaTiO_3 auf dem B -Platz ein Ion mit d^0 -Konfiguration benötigen, um durch eine Verschiebung des B -Ions ihre Inversionssymmetrie zu brechen und so eine ferroelektrische Polarisation auszubilden. Eine teilweise Besetzung der d -Orbitale, wie sie für ein magnetisches Moment nötig ist, behindert diese Verschiebung jedoch [52].

Die Entdeckung einer ferroelektrischen Polarisation in TbMnO_3 und insbesondere deren Manipulation mittels eines externen Magnetfeldes [12] löste in den vergangenen Jahren einen neuerlichen Boom auf dem Gebiet der Multiferroika aus. Mittlerweile sind eine ganze Reihe von Verbindungen mit multiferroischen Eigenschaften bekannt. Dabei sind die Ursachen für die Koexistenz der zwei Ordnungen oft auf recht unterschiedliche mikroskopische Mechanismen zurückzuführen. Im Folgenden sollen die bedeutendsten dieser Mechanismen kurz vorgestellt werden.

2.4.1 Multiferroische Komposite

Obwohl Heterostrukturen gemäß der in Abschnitt 2.4 gegebenen Definition nicht zu den einphasigen Multiferroika zählen, versprechen sie dennoch die technische Anwendbarkeit des magnetoelektrischen Effekts. Hierbei versucht man die gewünschten Eigenschaften durch Kombination zweier Phasen zu erreichen. So lassen sich magnetoelektrische Komposite realisieren, indem man ein Piezoelektrikum mit einer magnetostriktiven Substanz verbindet. Die Längenausdehnung des Piezoelektrikums im elektrischen Feld erzeugt in der magnetostriktiven Komponente eine Magnetisierung. Voraussetzung hierfür ist jedoch eine ausreichend gute mechanische Kopplung beider Komponenten. Typische Vertreter dieser Gruppe von Multiferroika sind beispielsweise Strukturen, die magnetostriktives Terfenol-D ($\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2$) mit verschiedenen Piezoelektrika wie z.B. Bleizirkonitanat (PZT) kombinieren [48]. Derartige Heterostrukturen lassen sich beispielsweise als Magnetfeldsensoren anwenden.

2.4.2 Multiferroisch durch Ladungsordnung

Systeme mit Ionen von gemischter Valenz wie das dotierte System $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (enthält Mn^{3+} und Mn^{4+}) oder Fe_3O_4 (Fe^{2+} und Fe^{3+}) zeigen bei geeignetem Verhältnis der verschiedenen Ionenkonzentrationen einen Ladungsordnungsübergang. Dabei bilden die zunächst statistisch verteilten Ionen eine langreichweitige Ordnung aus. Eine solche gitterplatzbezogene Ladungsordnung ergibt jedoch für sich betrachtet eine unpolare Struktur (vgl. Abbildung 2.13 (2)). Eine andere Form der Ladungsordnung tritt auf, wenn es zu einer Dimerisierung des Systems (z.B. durch Peierls-Verzerrung) kommt. Hier unterscheiden sich zwei benachbarte Bindungen in ihrer Ladungsdichte, weswegen man auch von bindungsbezogener Ladungsordnung spricht. Auch in diesem Fall entsteht keine spontane Polarisierung (vgl. Abbildung 2.13 (3)). Dies ändert sich jedoch, wenn gitterplatz- und bindungsbezogene Ladungsordnung kombiniert auftreten. Die entstehende Struktur ist nicht mehr zentrosymmetrisch und es kann eine ferroelektrische Polarisierung entstehen [53] (siehe Abbildung 2.13 (4)).

Offensichtlich spielen unbesetzte d -Orbitale, wie sie für die Ausbildung der ferroelektrischen Polarisierung von BaTiO_3 erforderlich sind, hier keine Rolle. Dementsprechend ist es möglich in einer Verbindung, die Ferroelektrizität durch die hier beschriebene Kombination zweier Ladungsordnungen zeigt, auch eine gleichzeitige magnetische Ordnung vorzufinden. Es zeigt sich jedoch, dass hier die polare und die magnetische Ordnung relativ unabhängig voneinander existieren. Entsprechend schwach ist auch die zu erwartende magnetoelektrische Kopplung. Dieses Szenario ist beispielsweise in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ realisiert, wo sich die magnetische Ordnungstemperatur ($T_N \approx 140$ K) deutlich von der Ladungsordnungstemperatur ($T_{CO} \approx 240$ K) unterscheidet [53, 55, 56].

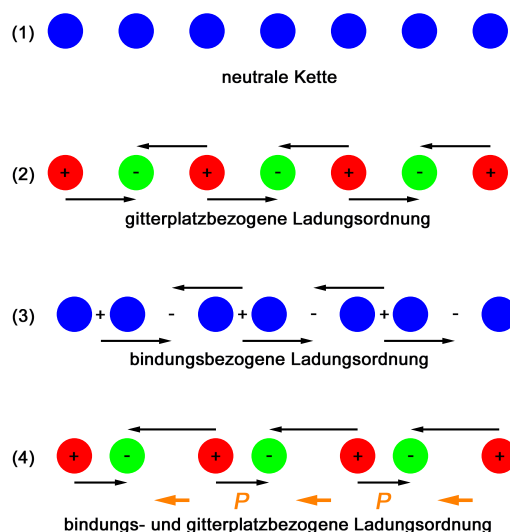


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung einer neutralen, eindimensionalen Kette von Atomen (1), mit gitterplatzbezogener Ladungsordnung (2), bindungsbezogener Ladungsordnung (3) sowie einer Kombination von gitterplatz- und bindungsbezogener Ladungsordnung (4). Die in (4) entstehende ferroelektrische Polarisation ist durch die orangenen Pfeile angedeutet (nach [54]).

2.4.3 Multiferroika mit ungebundenen Elektronenpaaren

Eines der meistuntersuchten multiferroischen Materialien ist der Perowskit BiFeO_3 [51, 57, 58]. Da hier ein magnetisches Ion auf dem *B*-Platz vorhanden ist, welches auch eine antiferromagnetische Ordnung ausbildet, muss die polare Ordnung auf andere Art realisiert sein als in BaTiO_3 , in dem die Verschiebung des Ti^{4+} -Ions auf dem *B*-Platz innerhalb des Sauerstoffoktaeders durch eine Hybridisierung der besetzten $2p$ -Orbitale des Sauerstoffs mit den leeren d -Orbitalen des Ti^{4+} -Ions stabilisiert wird [52, 59]. Tatsächlich ist BiFeO_3 das bekannteste Beispiel der Multiferroika mit einem ungebundenen Elektronenpaar. Weitere Vertreter dieser Gruppe sind beispielsweise BiMnO_3 [59] oder PbVO_3 [60]. In diesen Verbindungen ist stattdessen das stereochemisch aktive, ungebundene $6s^2$ -Elektronenpaar der *A*-Platzionen für das Entstehen einer Polarisation verantwortlich. Dabei kommt es zu einer Verschiebung des *A*-Platzions gegenüber dem Sauerstoffoktaeder, welche von einer Hybridisierung des ungebundenen Elektronenpaares mit den p -Orbitalen des Sauerstoffs getrieben wird [59]. Genau wie bei den ladungsgeordneten Multiferroika ist es so möglich, magnetische Ionen in die Substanz einzubinden, die unabhängig von der polaren Ordnung eine magnetische Ordnung bilden können. Wie

unabhängig beide Ordnungen von einander sind, sieht man deutlich am Beispiel von BiFeO_3 , in dem Ferroelektrizität bereits bei etwa 1100 K auftritt [61], die magnetische Ordnung aber erst bei etwa 645 K einsetzt [62]. Es handelt sich demnach zwar um ein Multiferroikum bei Raumtemperatur, die Anwendungsmöglichkeiten dürften aber aufgrund der schwachen Kopplung begrenzt sein.

2.4.4 Durch magnetische Ordnung hervorgerufene Ferroelektrizität

Die bisher aufgezeigten Möglichkeiten, einphasige Multiferroika zu realisieren, haben als gemeinsame Schwäche die geringe magnetoelektrische Kopplung. Eine Manipulation der elektrischen Eigenschaften durch ein externes Magnetfeld ist so kaum möglich. Deutlich anders stellt sich dies in Systemen dar, in denen die ferroelektrische Polarisation erst durch die besondere magnetische Ordnung hervorgerufen wird. Derartiges Verhalten findet sich beispielsweise in $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [63], MnWO_4 [64] sowie in den in dieser Arbeit thematisierten Verbindungen LiCuVO_4 [65] und TbMnO_3 [12]. Die magnetischen Eigenschaften dieser Substanzen sind von teilweise starker Frustration geprägt. Diese tritt auf, wenn in einem System zwar starke Wechselwirkungen vorliegen, die beteiligten Spins diesen aber nicht gerecht werden können. Gründe hierfür können konkurrierende Wechselwirkungen vergleichbarer Stärke oder bestimmte strukturelle Voraussetzungen sein. Dies ist beispielhaft in Abbildung 2.14 für Spins auf einem Dreiecksgitter und einem Tetraeder gezeigt.

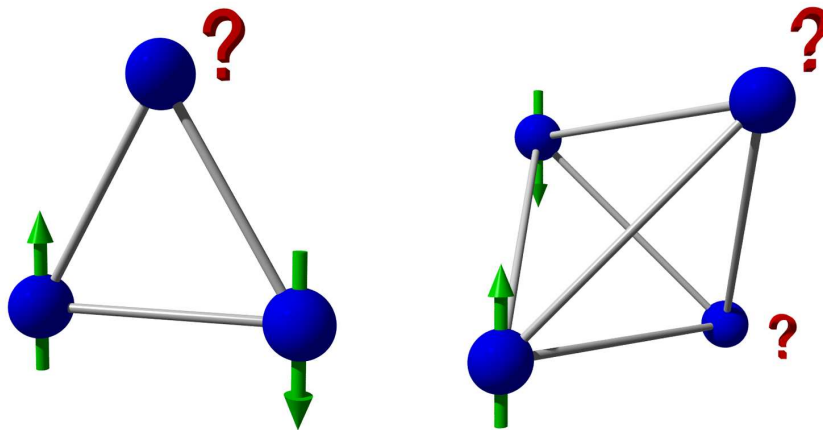


Abbildung 2.14: Geometrische Frustration von Spins auf einem Dreiecksgitter (links) und einem Tetraeder (rechts). Geben die Austauschintegrale J eine antiparallele Ausrichtung vor, können nicht alle Spins diese Forderung erfüllen.

Eine unmittelbare Folge der Frustration ist, dass das System trotz starker Wechselwirkungen zunächst ungeordnet bleibt. Erst bei deutlich tieferen Temperaturen tritt eine

magnetische Ordnung auf. Dabei kommt es häufig zur Bildung komplexer magnetischer Strukturen, um die Frustration aufzuheben. Es gilt nun zu klären, wie aus einer magnetischen Ordnung eine ferroelektrische Polarisation entstehen kann und welche Rolle die Frustration dabei spielt. Aus Symmetrieüberlegungen ergibt sich, dass die Kopplung einer Polarisation an eine inhomogene Magnetisierung linear in der Polarisation sein muss und gleichzeitig einen Magnetisierungsgradienten enthalten muss [8, 66]. Dieser Gradient wird nun von der Frustration verursacht, die dazu führt, dass statt einfacher magnetischer Strukturen, komplexe Ordnungen wie die in Abbildung 2.15 skizzierte Spinspirale entstehen.

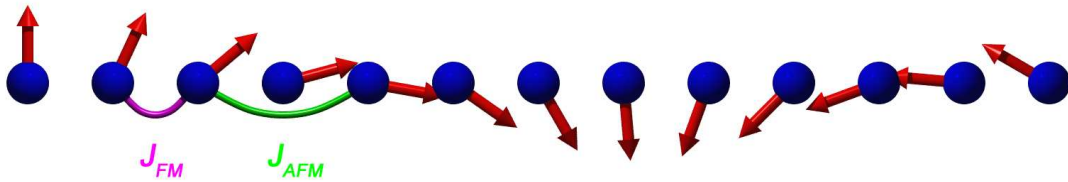


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung einer frustrierten Spinkette. Die ferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn (J_{FM}) würde alle Spins parallel ausrichten. Durch die antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn (J_{AFM}) kommt es zur Frustration. Für $|J_{AFM}|/J_{FM} > 1/4$ wird die Frustration durch eine Spiralstruktur gelöst [8].

Anders als bei kollinearen Strukturen wird beim Übergang zu nicht kollinearen Spiralstrukturen die Inversionssymmetrie gebrochen, so dass die Symmetrie der Spinspirale die Existenz einer elektrischen Polarisation erlaubt. Der mikroskopische Mechanismus, der die ferroelektrische Polarisation letztendlich erzeugt, ist derzeit noch nicht vollständig verstanden. Es werden zwei verschiedene Modelle diskutiert. Das sogenannte Spinstrommodell erklärt das Auftreten ferroelektrischer Polarisation in magnetischen Spiralstrukturen anhand einer Verschiebung der elektronischen Ladungsdichte [67]. Ein zweiter Ansatz geht von einer Verschiebung einzelner Ionen aus ihrer zentrosymmetrischen Position aus [68]. Beiden Modellen liegt die Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung zugrunde [69, 70]. Diese Austauschwechselwirkung fördert nicht kollineare Spinstrukturen. Umgekehrt führt eine verkantete Spinstruktur, wie die vorliegende Spirale, je nach Modell zu einer (polaren) Gitterverzerrung bzw. einer Verschiebung der Ladungsdichte [8]. Modellrechnungen deuten darauf hin, dass in TbMnO_3 der ionische Mechanismus dominiert [71, 72]. Dem gegenüber stehen Modellrechnungen an LiCuVO_4 , die die experimentellen Ergebnisse mit dem elektronischen Mechanismus besser beschreiben können [73]. Da die von den beobachteten Polarisationen zu erwartenden ionischen Verschiebun-

gen sehr klein sind ($\approx 10^{-3}\text{\AA}$), steht ein experimenteller Nachweis bisher noch aus.

Die Spiralstruktur wird mit der Spiralachse \vec{e} und dem Propagationsvektor \vec{Q} beschrieben. Dabei ist \vec{e} proportional zum Kreuzprodukt zweier benachbarter Spins: $\vec{e} \propto \vec{S}_i \times \vec{S}_j$. Die beiden diskutierten mikroskopischen Mechanismen sagen jeweils voraus, dass für die Polarisation gilt [8, 66–68]:

$$\vec{P} \propto \vec{e} \times \vec{Q} \tag{2.39}$$

Daraus folgt direkt, dass nur transversale Spiralstrukturen eine Polarisation hervorrufen können, da im Falle longitudinaler Spiralen \vec{e} und \vec{Q} parallel wären.

Neben Spinstrukturen mit helikaler Modulation können auch kollineare Spinordnungen eine Polarisation hervorrufen. Voraussetzung hierfür ist, dass eine bestehende Frustration durch eine Modulation der Bindungslängen aufgehoben werden kann. Dies ist immer dann möglich, wenn innerhalb der Spinstruktur verschiedene magnetische Ionen mit unterschiedlicher Ladung vorliegen. So kann mit dem Einsetzen der magnetischen Ordnung eine Anordnung ähnlich der in Abbildung 2.13 (4) gezeigten entstehen [54]. Dieser Mechanismus ist beispielsweise für die multiferroischen Eigenschaften von $\text{Ca}_3\text{Co}_{1.04}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_6$ verantwortlich [74].

Kapitel 3

Experimentelle Details

Die experimentellen Ergebnisse für diese Arbeit wurden überwiegend mittels dielektrischer Spektroskopie gewonnen. Daneben wurde eine Reihe von temperaturabhängigen Polarisationsmessungen vorgenommen. Das folgende Kapitel stellt die jeweils angewandten Messprinzipien und die zugehörigen Apparaturen kurz vor.

3.1 Breitbandige dielektrische Spektroskopie

Für die dielektrische Spektroskopie kommen je nach zu untersuchendem Frequenzbereich verschiedene Techniken bzw. Instrumente zur Anwendung. Ein Überblick über die Apparaturen welche in der Arbeitsgruppe eingesetzt werden, ist in Abbildung 3.1 gegeben. Der zur Verfügung stehende Frequenzbereich erstreckt sich hierbei über 21 Größenordnungen von 10^{-6} Hz bis 10^{15} Hz. Für die vorliegende Arbeit wurde daraus der Frequenzbereich von 10^{-2} Hz bis $3 \cdot 10^9$ Hz untersucht. Dafür wurden als Messtechniken die Frequenzantwortanalyse, selbstabgleichende Messbrücken sowie Reflexionstechniken verwendet. Alle Methoden erlauben Zugriff auf die komplexe dielektrische Konstante $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, welche sich aus den je nach Messmethode tatsächlich experimentell gemessenen Größen ergibt. Bevor nun die eingesetzten Messtechniken und die zugrunde liegenden Prinzipien erläutert werden, wird daher zunächst eine kurze Zusammenfassung der für den untersuchten Frequenzbereich relevanten Größen gegeben.

3.1.1 Messgrößen

Die im Experiment tatsächlich gemessenen Größen sind die Impedanz Z , die Admittanz Y und die komplexe Kapazität C^* . Hierbei handelt es sich um komplexe Größen, von denen jede die vollständige dielektrische Information enthält. Wird die Geometrie der untersuchten Probe berücksichtigt, lassen sich daraus der spezifische Widerstand ρ^* , die Leitfähigkeit σ^* sowie die komplexe Dielektrizitätskonstante ϵ^* gewinnen.

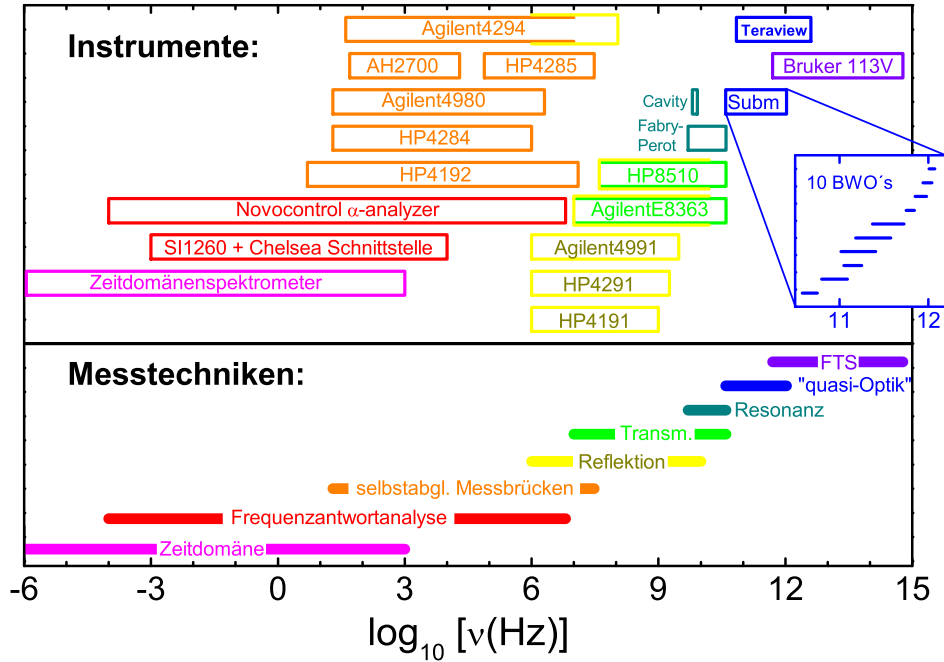


Abbildung 3.1: Messtechniken und -geräte für die dielektrische Spektroskopie, wie sie in der Arbeitsgruppe zur Verfügung stehen (nach [75]).

Impedanz Z

Die Impedanz Z , auch als komplexer Widerstand bezeichnet, ist definiert als $Z^* \equiv U^* / I^*$ mit der Spannung U^* und dem Strom I^* . Da es sich um ein elektrisches Wechselfeld handelt, sind beides ebenfalls komplexe Größen. Es lässt sich schreiben:

$$Z = R + iX \quad (3.1)$$

Die Impedanz Z setzt sich dabei aus dem Wirkwiderstand R (Resistanz) und dem Blindwiderstand X (Reaktanz) zusammen. Unter Berücksichtigung der Geometrie der Probe (A : stromdurchflossener Querschnitt, l : Länge des Leiters bzw. Dicke der Probe) erhält man den spezifischen Widerstand der Probe:

$$\rho^* = \rho' + i\rho'' = \frac{A}{l} \cdot Z \quad (3.2)$$

Admittanz Y

Die Admittanz oder der komplexe Leitwert Y stellt den Kehrwert der Impedanz Z dar:

$$Y \equiv \frac{I^*}{U^*} = \frac{1}{Z} = G' + iG'' \quad (3.3)$$

Der Realteil G' wird als Leitwert bzw. Konduktanz bezeichnet, den Imaginärteil G'' nennt man Blindleitwert oder Suszeptanz. Mit der Probengeometrie ergibt sich die komplexe Leitfähigkeit:

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' = \frac{l}{A} \cdot Y \quad (3.4)$$

Kapazität C^*

Die Anordnung aus Probe und Kontakten, wie sie im Experiment vorkommt, stellt in der Regel einen Plattenkondensator mit der Fläche A und der Dicke d dar. Dessen Kapazität ist gegeben als:

$$C' = \epsilon' \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (3.5)$$

Definiert man die Leerkapazität des Plattenkondensators als $C_0 = \epsilon_0 \cdot A/d$, so ergibt sich für die Dielektrizitätskonstante:

$$\epsilon' = \frac{C'}{C_0} \quad (3.6)$$

Um die Verluste durch Leitfähigkeit, die in jedem Material vorkommen, zu erfassen, führt man die komplexe Kapazität ein:

$$i\omega C^* = i\omega C_0 \epsilon^* = Y \quad (3.7)$$

$$C^* = C' - iC'' \quad (3.8)$$

$$C' = \frac{G''}{\omega} \text{ bzw. } \epsilon' = \frac{\sigma''}{\epsilon_0 \omega} \quad (3.9)$$

$$C'' = \frac{G'}{\omega} \text{ bzw. } \epsilon'' = \frac{\sigma'}{\epsilon_0 \omega} \quad (3.10)$$

3.1.2 Probenkontaktierung

Sowohl die dielektrische Spektroskopie im Frequenzbereich, wie er in dieser Arbeit betrachtet wird, als auch die Messung des Pyrostroms (siehe Abschnitt 3.2) erfordern eine Kontaktierung der Probe. Diese erfolgt durch Aufbringen einer Metallschicht auf die Probenoberfläche. Dabei ist die Geometrie der Kontakte so zu wählen, dass ein Plattenkondensator mit möglichst regelmäßiger (d. h. gut zu bestimmender) Geometrie entsteht. Derartige Metallkontakte wurden auf zwei Arten realisiert:

Leitsilber Bei sogenanntem Leitsilber handelt es sich um eine Suspension von etwa mikrometergroßen Silberpartikeln in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel. Es kann mit einem Pinsel oder ähnlichem auf die Probenoberfläche aufgebracht werden. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbleibt eine Schicht von Silberpartikeln auf der Probe.

gesputterte Kontakte Beim Sputtern befindet sich die Probe in einer evakuierten Kammer. Darin werden durch eine Gasentladung Ionen erzeugt, welche aus einem Metalltarget (Gold, Silber, Platin, etc.) kleine Cluster herausschlagen. Diese Metallcluster verteilen sich in der Kammer und setzen sich so auch auf der Probe ab. Die einzelnen Partikel sind dabei wesentlich kleiner als die Leitsilberpartikel. Die Dicke der Metallschicht beim Sputtern wird für gewöhnlich im Bereich einiger 100 nm gewählt.

Der wesentliche Unterschied zwischen diesen beiden Methoden besteht in den deutlich verschiedenen Größen der jeweiligen Metallpartikel. Dadurch ergibt sich eine unterschiedliche Benetzung der Probenoberfläche und damit verschiedene effektive Kontaktflächen. Durch die Modifikation der Probenkontakte wird insbesondere das Auftreten einer möglichen Maxwell-Wagner-Relaxation (vgl. Abschnitt 2.1.5) beeinflusst. Ändern sich die Parameter einer beobachteten Relaxation durch Verändern der Kontaktierung, so ist dies ein deutlicher Hinweis auf deren extrinsischen Ursprung.

3.1.3 Messtechniken

Niederfrequenz

Als Niederfrequenz werden im Folgenden die Frequenzen unterhalb von 10^7 Hz bezeichnet. Hier finden die Messprinzipien der Frequenzantwortanalyse sowie der selbstabgleichenden Messbrücke Anwendung (vgl. Abbildung 3.1). In beiden Fällen können Kapazität und Leitwert der Probe direkt gemessen werden. Dazu müssen die Kontakte auf der Probe (siehe Abschnitt 3.1.2) mit dem Messgerät verbunden werden. Dies erfolgt in der Regel in einer Pseudovierpunktgeometrie. Dabei werden die Leitungen für U^+ und I^+

bzw. U^- und I^- jeweils direkt auf den Metallkontakten der Probe kurzgeschlossen. Dadurch kann der Einfluss der Impedanz der zwischen Probe und Messgerät verwendeten Kabel eliminiert werden. Bei den verwendeten Geräten handelt es sich um:

Alpha-A High Performance Frequency Analyzer Dieses Gerät der Firma Novocontrol Technologies arbeitet mit der Frequenzantwortanalyse in einem Frequenzbereich von $3 \mu\text{Hz}$ - 10 MHz [76].

High-Precision-LCR-Meter HP 4284A Hierbei handelt es sich um eine selbstabgleichende Messbrücke der Firma Hewlett-Packard. Das Gerät misst in einem Frequenzbereich von 20 Hz bis 1 MHz [77].

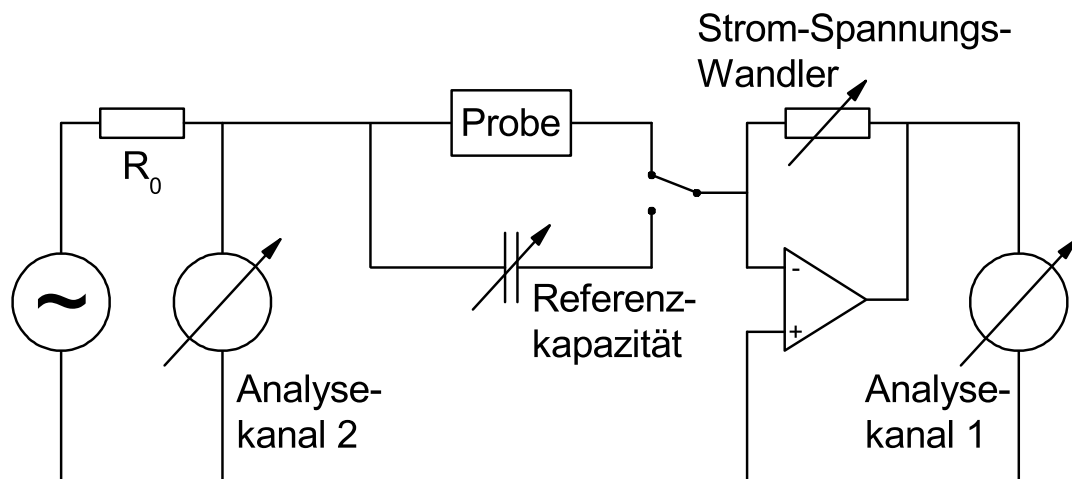


Abbildung 3.2: Schematisches Schaltbild der Frequenzantwortanalyse, wie sie mit dem Alpha-A Analyzer durchgeführt wird [76].

Abbildung 3.2 zeigt den Aufbau, wie er für die Frequenzantwortanalyse verwendet wird. Er besteht im Wesentlichen aus einem Sinuswellengenerator, zwei Analysekanälen und einem zuschaltbaren Referenzkondensator. Vom Generator wird eine Wechselspannung variabler Frequenz an die Probe angelegt. Die dort abfallende Spannung und der Strom können mit den beiden Analysekanälen gemessen werden. Dabei erfasst der erste Kanal die abfallende Spannung als Antwort auf die angelegte Wechselspannung. Der zweite Kanal misst mittels eines Strom-Spannungs-Wandlers den fließenden Strom. Zusätzlich erlaubt eine Reihe von Referenzkondensatoren nach jeder Messung an der Probe eine umgehende Kalibration, um so die Messgenauigkeit zu erhöhen. Mit Strom, Spannung und der Phaseninformation lässt sich der komplexe Widerstand der Probe ermitteln. Dieser kann dann wie in Abschnitt 3.1.1 erläutert in die jeweils gewünschten Größen umgerechnet werden.

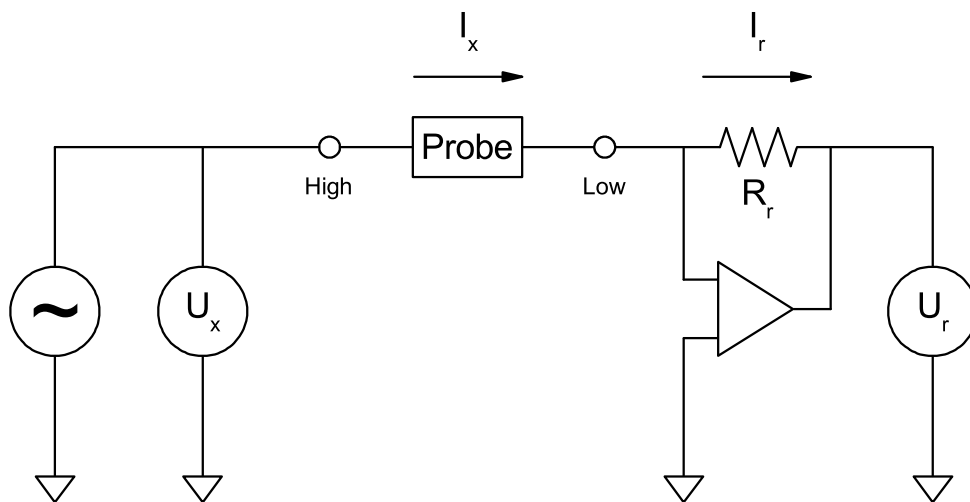


Abbildung 3.3: Schematisches Schaltbild einer selbstabgleichenden Messbrücke [77].

Das Prinzip einer selbstabgleichenden Messbrücke ist in Abbildung 3.3 illustriert. Auch bei dieser Methode wird eine Wechselspannung an die Probe angelegt. Es ergibt sich ein Strom I_x . Nun wird ein automatischer Brückenabgleich vorgenommen. Dazu wird durch einen Nulldetektor und einen Modulator ein Strom I_r erzeugt, um I_x zu kompensieren. So entsteht an der Probe ein virtuelles Nullpotential und die gesamte Spannung U_x fällt an der Probe ab. Zusammen mit dem Spannungsabfall U_r am Referenzwiderstand R_r kann so wieder die komplexe Impedanz der untersuchten Probe ermittelt werden: $Z^* = R_r U_x / U_r$. Die Berechnung der gewünschten Größen erfolgt auch hier nach Abschnitt 3.1.1.

Hochfrequenz

Als Hochfrequenz werden in der vorliegenden Arbeit die Frequenzen von 1 MHz bis 3 GHz bezeichnet. Gemessen wird hier mit einer koaxialen Reflexionstechnik, bei der das Signal zwischen Innen- und Außenleiter einer Koaxialleitung transportiert wird. Dadurch werden die Leitungsverluste, die die oben besprochenen Niederfrequenztechniken auf Frequenzen von einigen 10^6 Hz limitieren, vermieden. Bei dem verwendeten Messgerät handelt es sich um den RF Impedance / Material Analyzer E4991A der Firma Agilent Technologies [78].

Bei der Hochfrequenzreflexionstechnik wird die Probe am Ende einer Koaxialleitung montiert, wo sie eine Verbindung zwischen Innen- und Außenleiter herstellt. Dazu wird ein Probenhalter aus Messing verwendet, in dem ein Stempel die Probe auf das Ende

des Innenleiters drückt. Der Stempel ist dabei in einen Hohlzylinder eingepasst, der den Abschluss des Außenleiters bildet (siehe Abbildung 3.4).

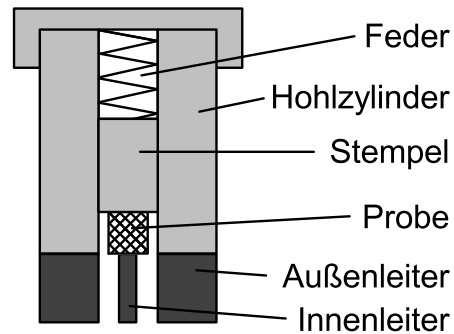


Abbildung 3.4: Schematischer Querschnitt durch einen Probenhalter, wie er für die Hochfrequenzmessungen zur Anwendung kam.

Die vom Messgerät erzeugte elektromagnetische Welle läuft über die Koaxialleitung zur Probe, wo sie reflektiert wird. Die Detektion erfolgt schließlich wieder im Messgerät. Der komplexe Reflexionskoeffizient Γ und die komplexe Impedanz der Probe Z hängen wie folgt zusammen:

$$\Gamma = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \quad \Leftrightarrow \quad Z = Z_0 \frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma} \quad (3.11)$$

Hierbei stellt Z_0 die charakteristische Impedanz des Messaufbaus dar. Diese beträgt bei den verwendeten Apparaturen $50 \, \Omega$. Neben dem Reflexionskoeffizienten wird von verschiedenen Geräten auch Strom und Spannung an der Probe gemessen, um diese über ein sogenanntes Multiplexing-Verfahren mit den an einer Referenzimpedanz gemessenen Signalen zu vergleichen [77].

Schwierigkeiten bei der Reflexionstechnik ergeben sich dadurch, dass die Welle beim Durchlaufen des Aufbaus einerseits eine Phasenverschiebung erfährt und andererseits auch zusätzliche Reflexionen an Verbindungsstellen wie Steckern etc. entstehen. Um dem entgegenzuwirken und zu möglichst hohen Frequenzen messen zu können, wird das Messgerät zunächst kalibriert. Dazu werden verschiedene Referenzen gemessen: $0 \, S$, $0 \, \Omega$, $50 \, \Omega$ sowie ein verlustarmer Kondensator. Darüber hinaus lassen sich noch die Beiträge des eigentlichen Probenhalters reduzieren, indem dessen Streukapazität (Leermessung) und Induktivität (Messung mit metallischem Kurzschluss in Probengeometrie) berücksichtigt werden.

Eine gewisse Herausforderung stellt die Integration des Messaufbaus in ein Kühlsystem dar. Hier gilt es einen Kompromiss zu finden. Auf der einen Seite ist eine möglichst kurze Koaxialleitung mit wenigen Verbindungsstellen wünschenswert, um eine hohe Messgenauigkeit zu erreichen. Auf der anderen Seite muss die Leitung jedoch eine gewisse Länge aufweisen, um Probe und Messgerät thermisch zu entkoppeln. Weiterhin müssen Zuleitung und Probenhalter so ausgeführt werden, dass die charakteristische Impedanz des Aufbaus bestehen bleibt (siehe hierzu auch [79]).

3.2 Temperaturabhängige Polarisierung mittels Pyrostrommessung

Zur gründlichen Charakterisierung eines multiferroischen Materials ist es von besonderer Relevanz, dessen spontane ferroelektrische Polarisierung untersuchen zu können. Insbesondere ihre Temperaturabhängigkeit sowie die Auswirkungen eines externen Magnetfeldes sind hier hervorzuheben. Allerdings ist die Polarisierung einer Probe dem Experiment nicht direkt zugänglich, da Umgebungsladungen die Oberflächenladung einer polarisierten Probe für gewöhnlich umgehend kompensieren. Einen indirekten Ansatz zur Untersuchung der makroskopischen Polarisierung bietet die Messung des Pyrostroms, die im Folgenden kurz beschrieben werden soll.

3.2.1 Messprinzip

Um die Polarisierung einer Probe bestimmen zu können, macht man sich deren Abhängigkeit von Temperatur, Magnetfeld oder anderen Parametern zunutze. Obwohl die Polarisierung bei konstanter Temperatur nicht direkt gemessen werden kann, erhält man dennoch Zugang zu Änderungen der Polarisierung. Sobald sich der Polarisationszustand ändert, wirkt sich das auch auf die Oberflächenladung der Probe aus. Man versucht nun, die zur Kompensation der veränderten Oberflächenladung zu- bzw. abfließenden Ladungen zu erfassen. Daraus ergibt sich auch direkt eine erhebliche Einschränkung dieses Messprinzips. Die Methode ist darauf festgelegt, Polarisationsänderungen zu messen. Die Bestimmung der absoluten Polarisierung ist auf diesem Wege nicht möglich. Je nach Fragestellung kann die Abhängigkeit der Polarisierung von der Temperatur oder dem Magnetfeld bestimmt werden. Entsprechend spricht man bei den gemessenen Signalen dann auch von Pyrostrom bzw. Magnetostrom.

3.2.2 Umsetzung

Um Zugriff auf die zu- bzw. abfließenden Ladungen an der Probenoberfläche zu erlangen, präpariert man die Probe genau wie für die dielektrische Spektroskopie (vgl. Abschnitt 3.1) als Plattenkondensator. Für die Messung wird die Probe mit angelegtem elektrischen Feld abgekühlt ($E \neq 0$). Damit soll sichergestellt werden, dass die am ferroelektrischen Übergang entstehenden Domänen gleich ausgerichtet sind und so die gesamte Polarisation der Probe erfasst werden kann. Bei Erreichen der tiefsten Temperatur wird das elektrische Feld abgestellt. Die eigentliche Pyrostrommessung erfolgt dann nach kurzer Wartezeit spannungslos ($E = 0$) beim erneuten Aufheizen der Probe. Der gemessene Strom

$$I = \frac{U}{R(T)} + \frac{dQ(T)}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (3.12)$$

setzt sich aus einem ohmschen Beitrag $U/R(T)$ und dem eigentlichen Pyrostrom zusammen. Da die maximal fließende Ladungsmenge vom Polarisationszustand der Probe vorgegeben wird, hängt die Signalstärke bei der Pyrostrommessung maßgeblich von der Heizrate dT/dt während der Messung ab. Für rauscharme Messungen ist diese deshalb möglichst hoch zu wählen (typischerweise $\approx 5 \text{ K/min}$). Um zu verhindern, dass der auf thermoelektrische Spannungen sowie systematischen Offset zurückzuführende ohmsche Beitrag das eigentliche Pyrostromsignal ($\approx 10^{-13} \text{ A}$) überdeckt, sind hochisolierende Proben Voraussetzung für erfolgreiche Pyrostrommessungen. Zur Auswertung des gemessenen Signals wird über die Zeit integriert und durch die Fläche der Probe geteilt:

$$\frac{\int I dt}{A} = \frac{Q}{A} = D = P + \epsilon_0 E \quad (3.13)$$

Da spannungslos ($E = 0$) gemessen wird, entspricht die so erhaltene dielektrische Verschiebung D der gesuchten Polarisation P . Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Pyrostrommessungen wurden mit dem kommerziellen Elektrometer 6517A der Firma Keithley durchgeführt. Dieses beinhaltet einerseits eine Spannungsquelle zur Orientierung der Polarisation beim Abkühlen und erlaubt andererseits Messungen von sehr kleinen Strömen.

Kapitel 4

LiCuVO₄ als Modellsystem mit multiferroischer Spiralstruktur

LiCuVO₄ ist ein Vertreter der Verbindungen mit $S = 1/2$ -Spinketten. Solche Systeme neigen zu quantenkritischem Verhalten und zeigen ein breites Spektrum exotischer Phänomene. In LiCuVO₄ beobachtet man eine magnetische Frustration, welche das System aufhebt, indem es eine helikale Spinordnung ausbildet. Zudem zeigt die Verbindung auch multiferroisches Verhalten, das an das Auftreten dieser antiferromagnetischen Spiralstruktur gebunden ist (vgl. Abschnitt 2.4.4). Da sich verschiedene Parameter dieser Spiralstruktur und damit die ferroelektrische Polarisierung in LiCuVO₄ durch ein externes Magnetfeld beeinflussen lassen, bietet sich hier die Gelegenheit einige der theoretisch vorhergesagten Symmetriezusammenhänge für die Polarisierung in helikalen Antiferromagneten [66–68] experimentell zu überprüfen. Dazu soll in diesem Kapitel nach einer kurzen Vorstellung des Systems LiCuVO₄ und der Besonderheiten seiner magnetischen Ordnung, das Verhalten der ferroelektrischen Polarisierung im externen Magnetfeld mittels Pyro- bzw. Magnetostrommessungen untersucht werden.

4.1 Das $S = 1/2$ -Spinkettensystem LiCuVO₄

Bei LiCuVO₄ handelt es sich um einen orthorhombisch verzerrten, inversen Spinell. Dabei nehmen die V⁵⁺-Ionen die tetraedrisch koordinierten *A*-Plätze der Spinellstruktur ein. Die Li⁺- und Cu²⁺-Ionen befinden sich völlig geordnet auf den oktaedrisch koordinierten *B*-Plätzen der Spinellstruktur [80]. Dies führt zu Ketten von LiO₆-Oktaedern entlang der *a*-Richtung und von CuO₆-Oktaedern senkrecht dazu entlang der *b*-Richtung. Ein schematischer Überblick über die Struktur ist in Abbildung 4.1 gegeben. Darin sind die Ketten der über die Kanten verknüpften CuO₆-Oktaeder entlang der *b*-Richtung hervorgehoben. Mit einer 3*d*⁹-Elektronenkonfiguration handelt es sich bei Cu²⁺ um ein Jahn-Teller-aktives Ion (siehe hierzu auch Abschnitt 5.1.2). Durch den kooperativen Jahn-Teller-Effekt ergibt sich in diesem Fall die beobachtete orthorhombische Verzerrung der

kubischen Spinellstruktur. Daneben wird auch der Magnetismus des Systems ausschließlich vom Kupfer hervorgerufen. Die Li^+ - und V^{5+} -Ionen tragen kein magnetisches Moment. Damit ist das Cu^{2+} -Ion mit einem Spin von $S = 1/2$ das einzig magnetische Ion des Systems LiCuVO_4 .

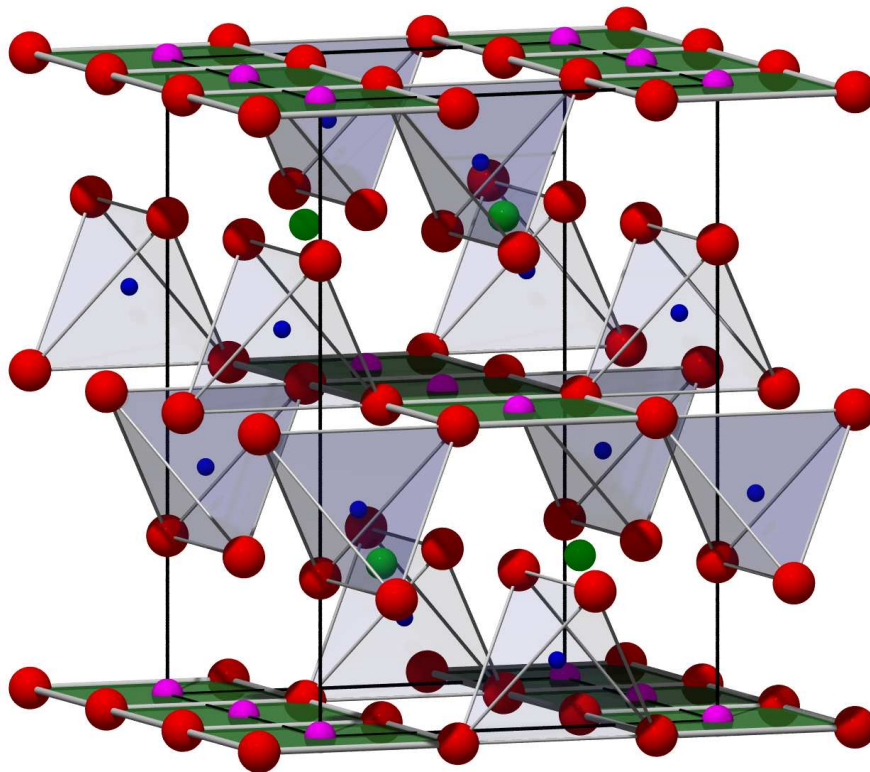


Abbildung 4.1: Die Kristallstruktur von LiCuVO_4 in schematischer Darstellung: Die Cu^{2+} -Ionen (magenta) bilden mit den umgebenden O^{2-} -Ionen (rot) kantenverknüpfte CuO_4 -Quadrate (grüne Flächen). Diese formen entlang der b -Richtung quasieindimensionale CuO_2 -Ketten. Die V^{5+} -Ionen (blau) befinden sich in einem Sauerstofftetraeder. Die Li^+ -Ionen (grün) sind von einem Sauerstoffoktaeder umgeben.

Durch die spezielle Anordnung der Kupferionen in quasieindimensionalen, voneinander unabhängigen Ketten zählt LiCuVO_4 damit zur Gruppe der $S = 1/2$ -Spinkettenverbindungen. Das System bildet unterhalb von $T_N = 2,1 \text{ K}$ [81] eine langreichweitige magnetische Ordnung aus. Mittels inelastischer Neutronenstreuung konnte gezeigt werden, dass diese magnetische Ordnung tatsächlich eindimensionalen Charakter besitzt [82]. Die dominierenden Austauschwechselwirkungen sind dabei diejenigen innerhalb der Kette. Dies ist zum einen der ferromagnetische Austausch zwischen nächsten Nachbarn $J_1 = 1,6 \text{ meV}$, welcher über den nahezu rechtwinkligen Austauschpfad zwi-

schen zwei Kupferionen und dem dazwischenliegenden Sauerstoffion erfolgt. Daneben existiert ein starker antiferromagnetischer Austausch zwischen übernächsten Nachbarn $J_2 = -3,87 \text{ meV}$ über einen Austauschpfad über zwei Sauerstoffionen [82]. Aus diesen konkurrierenden Wechselwirkungen resultiert eine starke magnetische Frustration des Systems, welche durch die Ausbildung einer inkommensurablen Spiralstruktur der Cu^{2+} -Spins gelöst wird. Diese Spinspirale propagiert entlang der b -Richtung mit einem Wellenvektor $\vec{Q} = (0, 0.53, 0)$ [82]. Dabei rotieren die Spins in der ab -Ebene. Die Anordnung der Spins ist zusammen mit den wichtigsten Austauschwechselwirkungen schematisch in Abbildung 4.2 gezeigt. Aus Quantenspinmodellen [83] ergibt sich für diese Anordnung ein helikaler Grundzustand mit einem Winkel zwischen benachbarten Spins von nahezu 90° , welcher experimentell auch gefunden wurde. Eine klassische Betrachtung würde für diesen Fall jedoch einen deutlich kleineren Winkel ergeben. Daraus wurde auf die besondere Bedeutung von Quantenfluktuationen in LiCuVO_4 geschlossen [82]. Weitere Austauschwechselwirkungen zwischen den einzelnen Spinketten, die allerdings deutlich schwächer sind als diejenigen innerhalb der jeweiligen Ketten, führen schließlich dazu, dass sich eine langreichweitige, dreidimensionale antiferromagnetische Ordnung ausbildet.

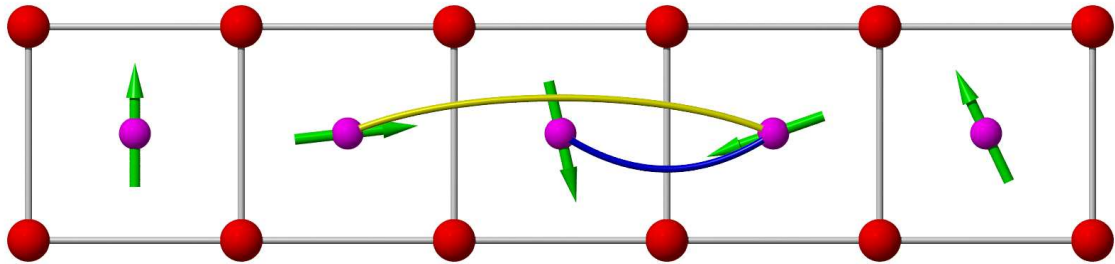


Abbildung 4.2: Schematische Anordnung der Cu^{2+} -Spins (grüne Pfeile) innerhalb der quasieindimensionalen Kette aus Kupfer- (magenta) und Sauerstoffionen (rot) entlang der b -Richtung. Die Spins schließen dabei einen Winkel von $83,6^\circ$ ein [82]. Ebenfalls eingezeichnet sind die dominierenden magnetischen Austauschwechselwirkungen: der ferromagnetische Austausch zwischen nächsten Nachbarn J_1 (blau) und der antiferromagnetische Austausch zwischen übernächsten Nachbarn J_2 (gelb). Gezeigt ist der Blick auf die ab -Ebene.

Von besonderer Bedeutung ist nun, dass sich die Ausrichtung der Spinspirale in der magnetisch geordneten Phase unterhalb von $T_N = 2,1 \text{ K}$ mittels eines externen Magnetfeldes manipulieren lässt [84]. Dabei beobachtet man zwei kritische Magnetfelder. Unterhalb des kritischen Feldes $H_1 \approx 2,5 \text{ T}$ wird der Normalenvektor \vec{e} der Spirale zunächst nicht beeinflusst. Die Spins rotieren weiter in der ab -Ebene. Beim Überschreiten von H_1 wird \vec{e} jedoch in die Richtung des äußeren Feldes gedreht. Je nach gewählter Feldrich-

tung können die Spins also weiterhin in der ab -Ebene oder stattdessen in der ac - oder bc -Ebene rotieren. Wichtig ist hierbei, dass der Propagationsvektor der Spirale \vec{Q} davon unberührt bleibt. Die Spirale propagiert in allen Fällen entlang der b -Richtung ($\vec{Q} \parallel b$). Bei Feldern von $H > H_2 \approx 7,5$ T wird die Spiralstruktur schließlich unterdrückt. Experimente mit magnetischer Resonanz (NMR und ESR) führten zu dem Schluss, dass hier stattdessen eine modulierte kollineare Spinstruktur vorliegt [84]. Die Zusammenhänge zwischen externem Magnetfeld und der Ausrichtung der Spiralstruktur sind in Abbildung 4.3 schematisch zusammengefasst.

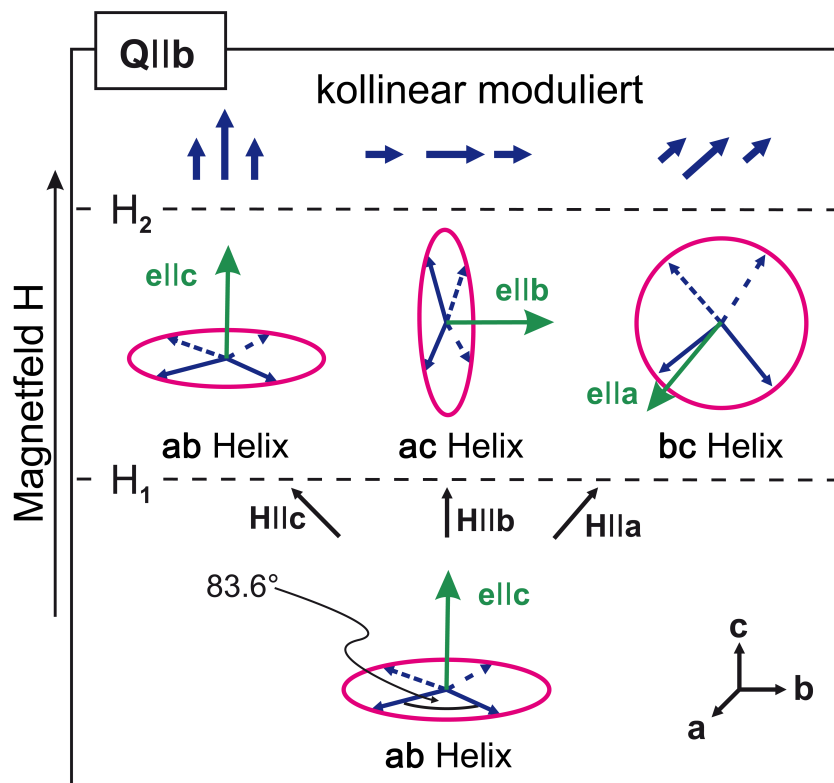


Abbildung 4.3: Schematischer Überblick über die verschiedenen Spinstrukturen in LiCuVO_4 unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur in externen Magnetfeldern unterschiedlicher Richtung [65, 84].

4.2 Reorientierung der Polarisation im externen Magnetfeld

Mit dem Auftreten einer Spinhelix wird LiCuVO_4 zu einer Verbindung, die eine multiferroische Phase erwarten lässt (vgl. Abschnitt 2.4.4). Gemäß Gleichung 2.39 sollte eine von einer magnetischen Spiralstruktur hervorgerufene Polarisation in LiCuVO_4 ohne externes Magnetfeld nur entlang der a -Richtung existieren. Tatsächlich konnte das Einsetzen einer spontanen Polarisation in a -Richtung am magnetischen Phasenübergang experimentell beobachtet werden [85, 86]. Allerdings konnte in diesen experimentellen Arbeiten keine Polarisation in c -Richtung, wie man sie nach Gleichung 2.39 für ein entsprechendes externes Magnetfeld erwarten würde, nachgewiesen werden. Dieser Befund wird in [87] auf eine leichte Stöchiometrieabweichung zurückgeführt. Dadurch würden sich einzelne Cu-Ionen auch auf den Li-Plätzen finden, wo sie dann eine Polarisation entlang der a -Richtung hervorrufen könnten. Eine Dichtefunktionalstudie [73], ausgehend von den Modellen, die zu Gleichung 2.39 führen, sagt dagegen eine starke Anisotropie voraus. Demnach wäre die bei entsprechendem Magnetfeld entlang der c -Richtung zu erwartende Polarisation zwar vorhanden, aber wesentlich kleiner als die Polarisation in a -Richtung. Um hier Klarheit zu schaffen, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Eigenschaften der ferroelektrischen Polarisation einer einkristallinen LiCuVO_4 -Probe bei verschiedenen externen Magnetfeldern untersucht. Der dafür verwendete Einkristall wurde von A. V. Prokofiev und Mitarbeitern mittels eines Flussverfahrens hergestellt [88, 89]. Zunächst erfolgte eine Untersuchung dieses Einkristalls mittels NMR am ^7Li -Kern [84]. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Lithiumionen im Gitter nur auf einem Gitterplatz vorkommen und die untersuchte Probe somit nahezu ideal besetzte Cu- bzw. Li-Untergitter aufweist.

Der untersuchte Kristall hatte Abmessungen von etwa $3 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ und wurde mittels Laue-Diffraktion orientiert. Die Messung der Polarisation erfolgte entlang der drei kristallographischen Achsen. Um gewährleisten zu können, dass das angelegte Feld bzw. die eigentliche Messung die gewünschte Richtung hat, wurde der flache Einkristall mit Kontakten aus Leitsilber versehen. Bei Messungen entlang der schmalen Seiten der Probe wurden die Kontakte dabei in einer kappenförmigen Geometrie aufgebracht um eine homogene Feldverteilung in der ansonsten ungleichmäßig dicken Probe zu erreichen.

Zunächst galt es zu prüfen, ob der Kristall die erwartete spontane Polarisation entlang der a -Richtung auch tatsächlich zeigt. Dazu wurde eine Messung des Pyrostroms (vgl. Abschnitt 3.2) ohne externes Magnetfeld vorgenommen. Die Probe wurde in einem elektrischen Feld in a -Richtung von $0,6 \text{ kV/cm}$ abgekühlt und anschließend spannungslos wieder erwärmt. Die so gemessene Polarisation ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Man beobachtet das Einsetzen der spontanen Polarisation beim magnetischen Phasenübergang bei $T_N = 2,5 \text{ K}$. Bei der tiefsten gemessenen Temperatur von $1,9 \text{ K}$ erreicht die Polarisation einen Wert von etwa $28 \mu\text{C/m}^2$. Dies entspricht ungefähr den Werten aus [86]. Der Ver-

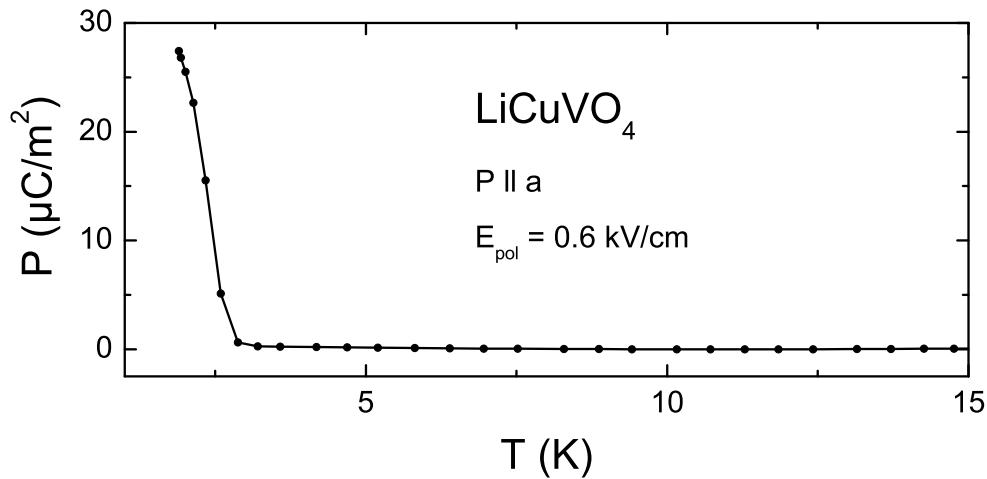


Abbildung 4.4: Spontane Polarisation in a -Richtung von LiCuVO_4 als Funktion der Temperatur. Die Messung erfolgte spannungslos, nachdem die Probe zuvor in einem Feld von 0,6 kV/cm entlang der a -Richtung abgekühlt wurde [65].

lauf der Kurve lässt jedoch vermuten, dass hier noch keine Sättigung erreicht ist. Diese dürfte bei etwa $50 \mu\text{C}/\text{m}^2$ liegen. Damit liegt die Polarisation in LiCuVO_4 um etwa eine Größenordnung unter der in den Seltenen-Erd-Manganaten RMnO_3 (vgl. Kapitel 5) [90]), gleichzeitig jedoch ungefähr eine Größenordnung über der Polarisation im Quantenspin-kettensystem LiCu_2O_2 [91].

Da der Kristall also die erwartete Polarisation aufweist, kann nun untersucht werden, wie sich diese Polarisation im Magnetfeld verhält. Im Folgenden sollen damit die Vorhersagen der Modelle zur Ferroelektrizität durch helikale magnetische Strukturen [66–68] (siehe Abschnitt 2.4.4) experimentell überprüft werden. Dazu wurde die spontane ferroelektrische Polarisation in Abhängigkeit von Temperatur und externem Magnetfeld entlang verschiedener kristallographischer Richtungen gemessen.

Für einen ersten Versuch wurde die Probe zunächst ohne externes Magnetfeld unter die magnetische Ordnungstemperatur abgekühlt. Dabei war ein elektrisches Polfeld von wiederum 0,6 kV/cm entlang der a -Richtung angelegt. In dieser Richtung erfolgte dann auch die Messung. Daraus ergibt sich, dass die magnetische Struktur zu Beginn der Messung als ab -Helix vorliegt (vgl. Abbildung 4.3). Die Spins rotieren also in der ab -Ebene, während der Spiralvektor \vec{e} entlang c weist. Bei einer Messung entlang a ist somit bereits bei 0 T eine spontane Polarisation zu erwarten. Wie Abbildung 4.5 zeigt, wird diese

im Experiment auch tatsächlich gefunden. Bis zu diesem Punkt ist der experimentelle Ablauf identisch zur in Abbildung 4.4 gezeigten Messung. Auch die gemessene Polarisation ist mit etwa $25 \mu\text{C}/\text{m}^2$ ähnlich groß. Beginnt man nun damit, die magnetische Feldstärke zu erhöhen, so fängt die Polarisation ab etwa 5 T an zu zerfallen. Mit Erreichen des kritischen Feldes H_2 von etwa 7,5 T ist keine Polarisation mehr zu beobachten. Beim Überschreiten des ersten kritischen Feldes H_1 bei ungefähr 2,5 T ist dagegen keine Anomalie vorhanden. Dies entspricht für die gewählte Feldrichtung $H \parallel c$ den Erwartungen, da der Spiralvektor in diesem Fall auch für $H_1 < H < H_2$ entlang der c -Richtung verbleibt. Reduziert man das Magnetfeld wieder (rote Kurve in Abbildung 4.5), so tritt die Polarisation bei $H < H_2 = 7,5 \text{ T}$ erneut auf. Dabei wird auch das vorherige Sättigungsniveau nahezu wieder erreicht. Dies legt den Schluss nahe, dass die Spiralstruktur bei hohen Feldern lediglich unterdrückt, nicht aber komplett zerstört wird. Andernfalls sollte sich beim Unterschreiten von H_2 eine neue Domänenstruktur ausbilden, was eine geringere Sättigungspolarisation zur Folge hätte. Dasselbe Bild ergibt sich bei einer Umkehr der Feldrichtung. Für eine Messung der dielektrischen Konstante mit derselben Feldkonfiguration sei an dieser Stelle auf [65] verwiesen. Man findet hier ebenfalls eine Anomalie bei H_2 , nicht jedoch bei H_1 .

Für ein Magnetfeld in b -Richtung erwartet man oberhalb von H_1 eine Spiralstruktur mit longitudinaler Modulation (vgl. Abbildung 4.3). Nach Gleichung 2.39 tritt dann allerdings keine Polarisation mehr auf. Es wurden für diese Feldrichtung daher keine Polarisationsmessungen vorgenommen. Die Messung der dielektrischen Konstante in [65] zeigt jedoch die erwartete Anomalie bei dem kritischen Magnetfeld H_1 , bei dem die im Nullfeld bestehende Polarisation zerfällt.

In Abbildung 4.6 ist die Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation in c -Richtung für verschiedene Magnetfelder in a -Richtung gezeigt. Bei dieser Ausrichtung von elektrischem und magnetischem Feld wird für kleine Magnetfelder keine Polarisation erwartet, da der Spiralvektor $\vec{\epsilon}$ für $H < H_1$ zunächst noch in der c -Richtung verbleibt. Tatsächlich zeigen die Messungen bis zu einem Magnetfeld von 2 T lediglich geringe Änderungen der Polarisation unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass die Probe nicht exakt in c -Richtung kontaktiert war. Ab einem Magnetfeld von 3 T oder mehr ist dagegen ein deutlicher Effekt zu beobachten. Dabei wird der Spiralvektor $\vec{\epsilon}$ reorientiert um nun in Richtung des externen Magnetfeldes zu zeigen. Dadurch wird auch die spontane Polarisation neu ausgerichtet. Entlang der c -Richtung wird daher ab 3 T eine Polarisation gemessen. Diese beträgt etwa $4 \mu\text{C}/\text{m}^2$. Dieser Wert erreicht ein Maximum bei $H = 4 \text{ T}$. Für $H = 8 \text{ T}$ und damit oberhalb des zweiten kritischen Feldes H_2 ist dagegen wiederum keine Polarisation mehr zu beobachten.

Misst man mit derselben Konfiguration von elektrischem und magnetischem Feld, jedoch in Abhängigkeit vom externen Magnetfeld, so ergeben sich die in Abbildung 4.7 gezeig-

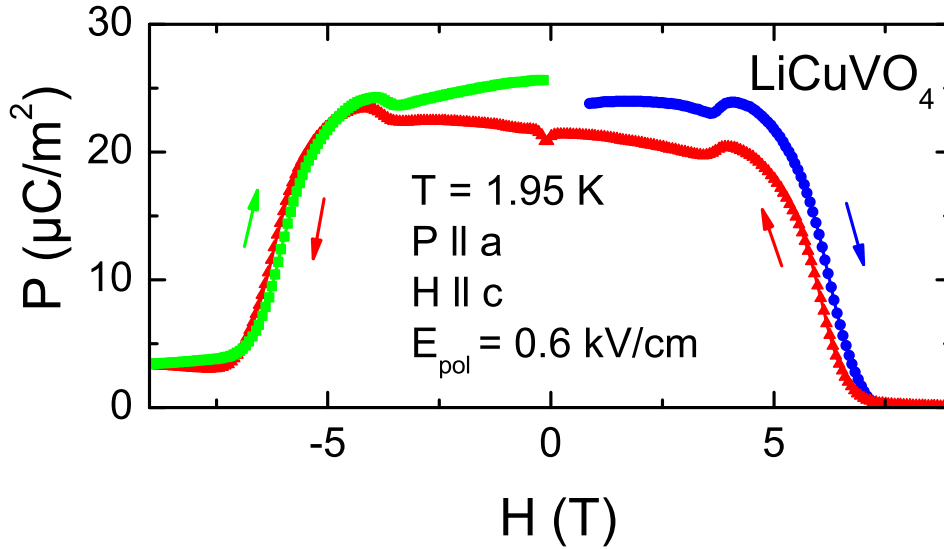


Abbildung 4.5: Spontane Polarisation in LiCuVO_4 in Abhängigkeit vom externen Magnetfeld bei 1,95 K. Die Polarisation wurde in a -Richtung gemessen, während das Magnetfeld entlang der c -Richtung angelegt war. Gezeigt ist eine einzelne Messung, die verschiedenfarbige Darstellung dient der Unterscheidbarkeit der einzelnen Abschnitte: 0 T bis 7 T (blau), 7 T bis -7 T (rot) und -7 T bis 0 T (grün) [65].

ten Kurven. Um hier eine einzelne Polarisationsdomäne zu erhalten, wurde die Probe für diese Messungen mit einem Polfeld von ungefähr 1 kV/cm in einem Magnetfeld von ± 4 T unter die magnetische Ordnungstemperatur abgekühlt. Zum einen ist bei etwa 4 T die Polarisation maximal (Abbildung 4.6), zum anderen ist dieses Vorgehen erforderlich, da die spontane Polarisation bei $H = 0$ T nicht in der Richtung existiert, in der später gemessen wird. Dadurch würde eine einheitliche Ausrichtung der polaren Domänen verhindert. Zunächst beobachtet man bei ± 4 T eine spontane Polarisation ähnlich der mit der temperaturabhängigen Messung gefundenen (vgl. Abbildung 4.6). Beginnt man nun damit, die magnetische Feldstärke zu verändern, so zeigt sich beim Erreichen des ersten kritischen Feldes $H_1 = 2,5$ T ein Abfall der Polarisation auf Null. Kehrt man das Magnetfeld um, tritt diese jedoch bei H_1 wieder auf, erreicht um 4 T ein Maximum und fällt bis zum zweiten kritischen Feld H_2 wieder auf Null ab. Die magnetfeldabhängigen Messungen liefern somit das Ergebnis, wie es nach den temperaturabhängigen Experimenten bei verschiedenen Magnetfeldern zu erwarten war (vgl. blaue Kurve in Abbildung 4.6). Beim Schalten der Polarisation bei H_1 fällt hier auf, dass die Polarisation nachdem sie wieder in

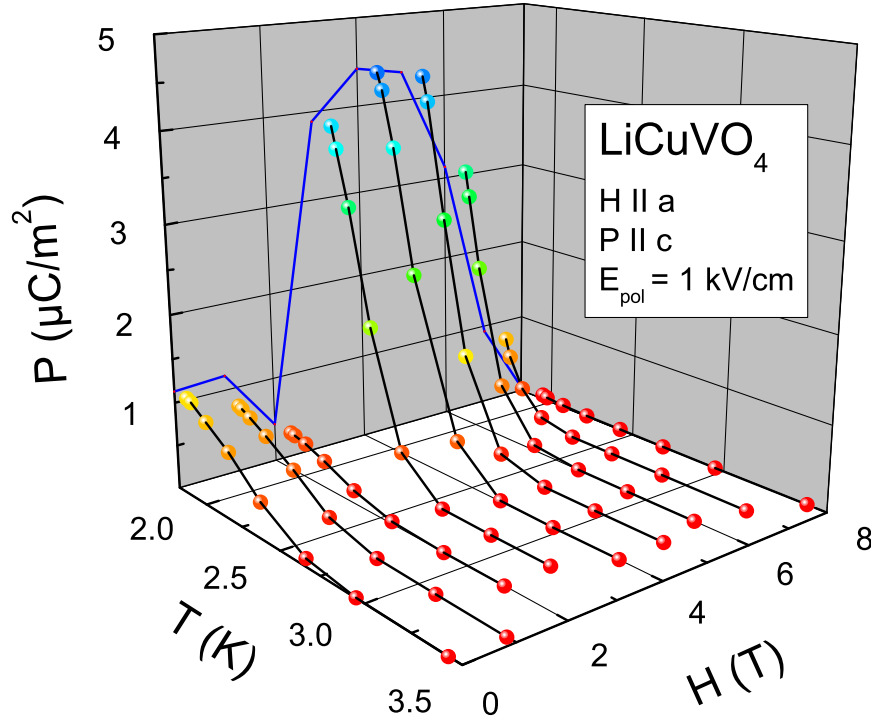


Abbildung 4.6: Spontane Polarisation in c -Richtung von LiCuVO_4 als Funktion der Temperatur für verschiedene externe Magnetfelder entlang der a -Richtung. Die Messung erfolgte spannungslos, nachdem die Probe zuvor in einem Feld von 1 kV/cm in c -Richtung abgekühlt wurde. Die blaue Kurve stellt den Verlauf der Polarisation bei einer konstanten Temperatur von etwa 2 K dar.

die c -Richtung zurückgedreht wird, etwas niedriger ist als ursprünglich. Offenbar bleibt also die beim Abkühlen der Probe erzeugte Domänenstruktur nicht vollständig erhalten.

Daneben fällt eine starke Anisotropie der Polarisation auf. Während entlang der a -Richtung eine spontane Polarisation von ungefähr 25 - 30 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ gemessen wird, findet man in der c -Richtung lediglich knapp 5 $\mu\text{C}/\text{m}^2$. Demnach unterscheidet sich der Fall $P \parallel c$, $H \parallel a$ um einen Faktor von etwa 6 vom Fall $P \parallel a$, $H \parallel c$. Das Spinstrommodell (Abschnitt 2.4.4, [67]), aus dem sich im Wesentlichen die Zusammenhänge zwischen Polarisation und magnetischer Struktur ableiten, sagt jedoch keine derartige Anisotropie der Polarisation voraus. Allerdings wird eine Anisotropie in eben dieser Größenordnung in

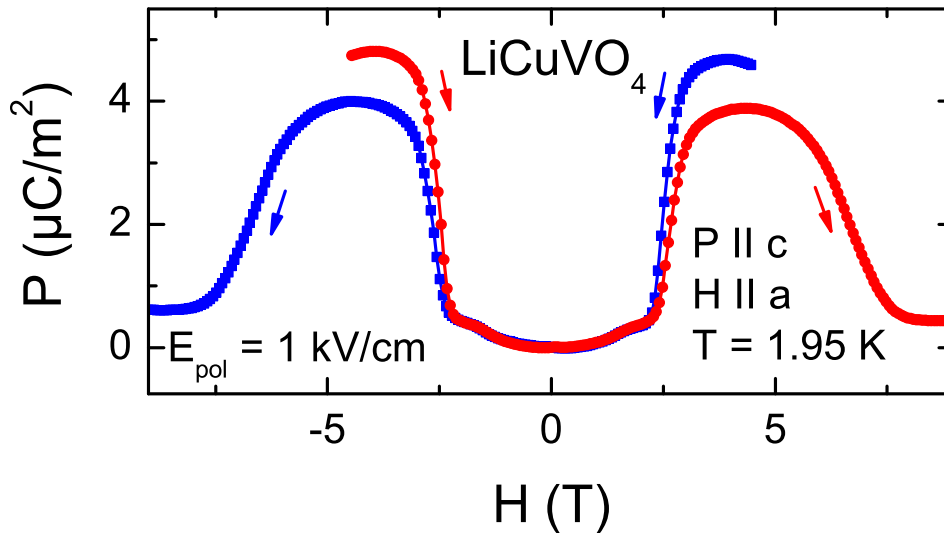


Abbildung 4.7: Spontane Polarisation in LiCuVO_4 in Abhängigkeit vom externen Magnetfeld bei 1,95 K. Die Messung der Polarisation erfolgte in c -Richtung während das Magnetfeld entlang der a -Richtung angelegt war. Die Messungen wurden nach Abkühlen der Probe im Magnetfeld vorgenommen [65].

einer Dichtefunktionalstudie unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung vorhergesagt [73]. Diese Studie kommt einerseits zu dem Schluss, dass der Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung der Kupferionen den der Sauerstoffionen deutlich überwiegt. Andererseits wird dort jedoch nur an den Sauerstoffionen die merklich asymmetrische Ladungsverteilung gefunden, welche die ferroelektrische Polarisation hervorruft. Die berechnete Polarisation war dabei in der a -Richtung um einen Faktor von etwa 6 größer als in der c -Richtung. Dies stellt eine sehr gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit gefundenen Werten dar. Allerdings scheinen die errechneten Polarisationswerte in beiden Richtungen um einen Faktor von ungefähr 4 zu hoch zu sein. Das mag zumindest teilweise dadurch begründet sein, dass in den vorliegenden Experimenten bei einer Temperatur von etwa $0,75 T_N$ gemessen wurde. Die maximale Sättigungspolarisation wird hier noch nicht erreicht werden.

Für die vorliegende Arbeit wurden ausführliche Messungen von Pyrostrom und Magnetostrom an einem Einkristall des $S = 1/2$ -Spinkettensystems LiCuVO_4 vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind zusammen mit den Erkenntnissen aus dielektrischen Messungen [65] sowie verschiedenen Daten aus der Literatur [84, 92] in

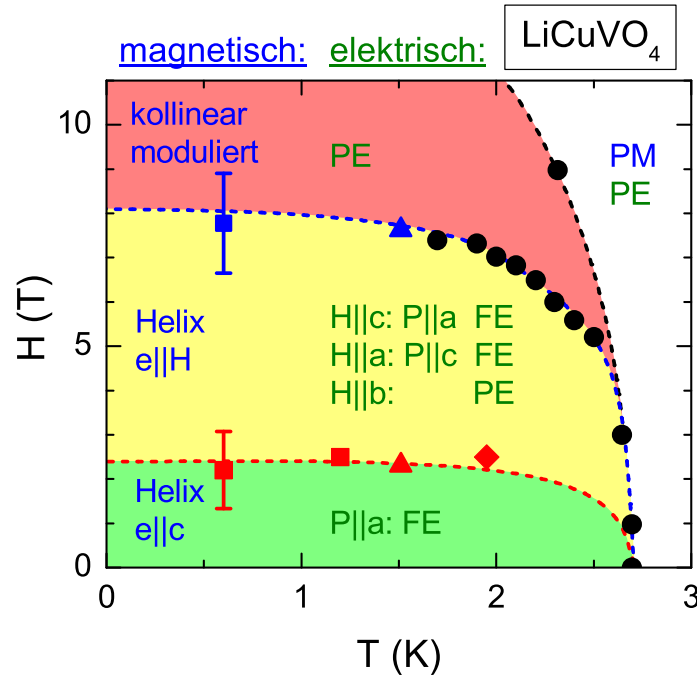


Abbildung 4.8: (H, T) -Phasendiagramm für LiCuVO_4 . Das Phasendiagramm wurde mit den Ergebnissen aus [65] (Rauten und Dreiecke), [92] (Kreise) und [84] (Quadrate) konstruiert. Zusätzlich sind die magnetischen bzw. elektrischen Zustände vermerkt.

Abbildung 4.8 in einem (H, T) -Phasendiagramm zusammengefasst. Dabei konnte die Existenz einer spontanen Polarisation entlang der a -Richtung bestätigt werden. Dies entspricht den Vorhersagen, die Gleichung 2.39 für Multiferroika mit magnetischen Spiralstrukturen macht. Gleichzeitig bestätigt es den experimentellen Befund aus [86]. Die besonderen Eigenschaften der magnetischen Spiralstruktur in LiCuVO_4 , welche es erlauben die Orientierung der Spirale mittels eines externen Magnetfeldes zu manipulieren, eröffnen zudem die Möglichkeit, die Vorhersagen von Gleichung 2.39 im Detail zu untersuchen. In [86] ergab sich so jedoch ein Widerspruch, da eine entlang der c -Richtung erwartete Polarisation nicht gefunden werden konnte. Dies wird in [87] damit erklärt, dass die Ferroelektrizität von LiCuVO_4 auf Stöchiometrieabweichungen zurückgeht. Dadurch wären auch auf den Li^+ -Plätzen einige Cu^{2+} -Ionen vorhanden. Dies könnte ebenfalls zu einer Polarisation führen, jedoch nur entlang der a -Richtung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde allerdings eine endliche Polarisation entlang der c -Richtung gemessen. Die Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse bleibt unklar. Die hier gezeigten Resultate (Abbildung 4.7) bestätigen Gleichung 2.39. Zudem zeigt die Polarisation ein deutlich anisotropes Verhalten und entspricht somit den Ergebnissen einer Dichtefunktionalstu-

die welche den Einfluss von Spin-Bahn-Kopplung auf die multiferroischen Eigenschaften von LiCuVO_4 betrachtet [73]. Damit stellt LiCuVO_4 ein Paradebeispiel für ein Multiferroikum mit einer magnetischen Spiralstruktur dar, welches einen umfassenden Einblick in die Zusammenhänge zwischen magnetischer Struktur und ferroelektrischer Polarisation gewährt.

Kapitel 5

Die Relaxationsdynamik der Seltenen-Erd-Manganate

Die Physik der Seltenen-Erd-Manganate mit der Summenformel $RMnO_3$ stellt ein Paradebeispiel für die gegenseitigen Wechselwirkungen mikroskopischer Freiheitsgrade dar. Aus dem Zusammenspiel von Orbitalen, Ladungs- und Spinfreiheitsgraden ergibt sich eine vielfältige Physik in diesen Systemen. Das Spektrum der in dieser Verbindungsklasse gefundenen Effekte reicht von kolossalen Magnetwiderstandseffekten über Magnetokapazität bis hin zu multiferroischem Verhalten. Im Folgenden soll zunächst ein Überblick über die Physik der Seltenen-Erd-Manganate und ihre multiferroischen Eigenschaften gegeben werden, bevor im weiteren Verlauf die Relaxationsdynamik und ihre Bedeutung für das multiferroische Verhalten einer Reihe derartiger Manganate diskutiert wird: $EuMnO_3$, $GdMnO_3$, $DyMnO_3$ und $TbMnO_3$ sowie das dotierte System $Eu_{1-x}Y_xMnO_3$.

5.1 Die Physik der Seltenen-Erd-Manganate

5.1.1 Die Perowskitstruktur

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Manganaten ($RMnO_3$) handelt es sich ausnahmslos um Perowskite. Genau wie der ursprüngliche Perowskit $CaTiO_3$ haben die Substanzen dieser Klasse die Form ABO_3 . Im betrachteten Fall der Seltenen-Erd-Manganate besetzt das R^{3+} -Ion den A -Platz, während sich das Mn^{3+} -Ion auf dem B -Platz befindet. Die ideale Perowskitstruktur ist kubisch, mit den A -Ionen auf den Würfecken und dem B -Ion in der Würfelmitte. Die O^{2-} -Ionen auf den Flächenmitten des Würfels bilden dabei einen Oktaeder um das Ion auf dem B -Platz. Diese Oktaeder sind über ihre Ecken miteinander verknüpft (siehe Abbildung 5.1).

Tatsächlich ist die Struktur der Seltenen-Erd-Manganate nur idealerweise kubisch. Dies liegt zum einen am im anschließenden Abschnitt besprochenen Jahn-Teller-Effekt und zum anderen am Verhältnis der Radien der Ionen auf den A - und B -Plätzen der Perowskitstruktur (siehe Abschnitt 5.1.3).

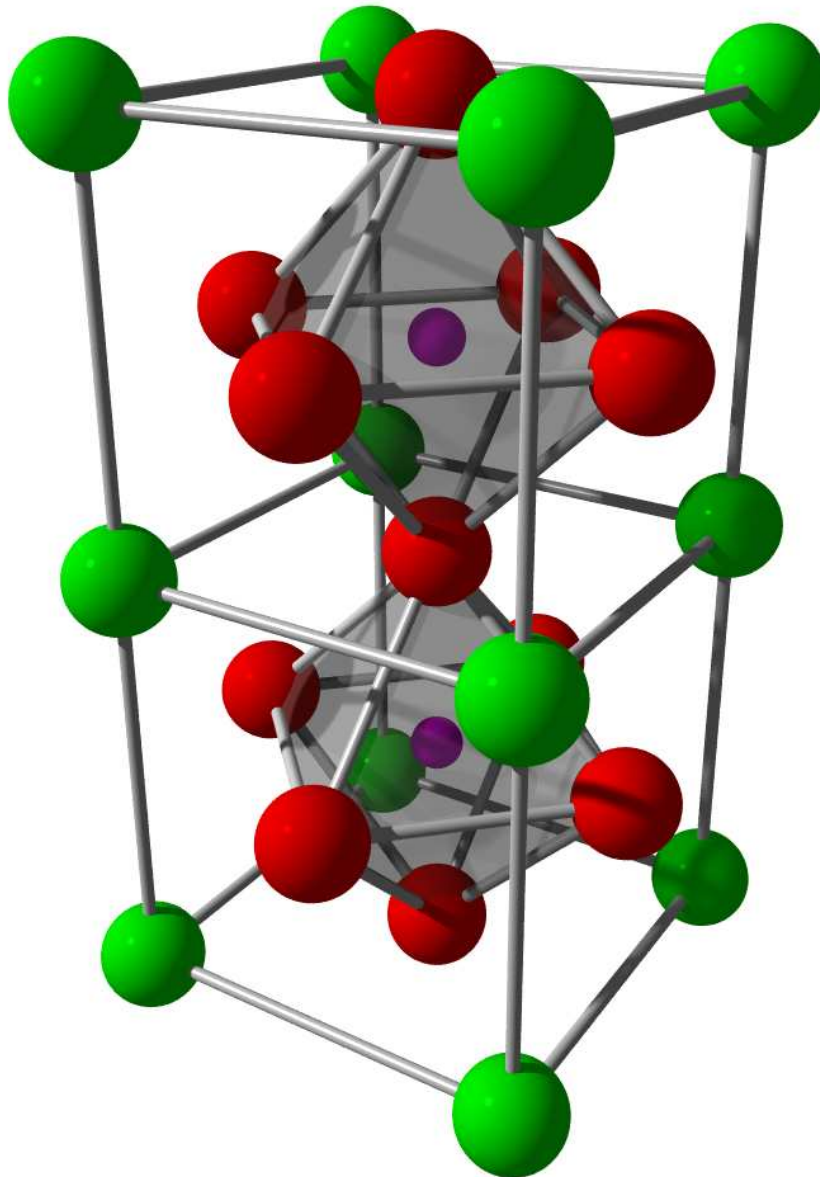


Abbildung 5.1: Die Kristallstruktur der Seltenen-Erd-Manganate in schematischer Darstellung: Die R^{3+} -Ionen (hier grün) befinden sich auf den Würfecken, das Mn^{3+} -Ion (magenta) ist von einem Oktaeder aus O^{2-} -Ionen (rot) umgeben.

5.1.2 Elektronenkonfiguration des Mn^{3+} -Ions und Jahn-Teller-Effekt

Für die Beschreibung der Physik der Seltenen-Erd-Manganate wird hier zunächst von der leichtesten derartigen Verbindung ausgegangen: LaMnO_3 . Das La^{3+} -Ion weist dabei die Elektronenkonfiguration von Xenon auf ($4d^{10}5s^25p^6$). Dies lässt keinen Beitrag des Lanthanions erwarten, so dass die Physik des Systems hauptsächlich von den $3d$ -Ionen des Mangans (Mn^{3+} : $3d^4$) bestimmt wird. Dessen $3d$ -Niveaus weisen im Falle eines ungestörten, sphärischen Kristallfeldes zwar eine gegenüber dem freien Ion erhöhte Energie auf, sind aber nach wie vor fünffach entartet. Das kubische Kristallfeld des umgebenden Sauerstoffoktaeders hebt diese Entartung teilweise auf. Dabei werden die Orbitale $3d_{x^2-y^2}$ und $3d_{z^2}$ zum energetisch höherliegenden e_g -Doublett zusammengefasst. Die übrigen Orbitale ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$ und $3d_{yz}$) bilden das tieferliegende t_{2g} -Triplett. Der Energieunterschied zwischen e_g und t_{2g} liegt in der Ausrichtung der jeweiligen Orbitale bezüglich der umliegenden Sauerstoffionen begründet. Die Orbitallappen der e_g -Orbitale weisen direkt auf die Sauerstoffliganden, was energetisch ungünstiger ist als die Orientierung der t_{2g} -Orbitale, die zwischen den O^{2-} -Ionen in Richtung der Kanten des Oktaeders ausgerichtet sind (vgl. Abbildung 5.2). Die so durch das Kristallfeld hervorgerufene Aufspaltung liegt bei Mn^{3+} im Bereich von etwa 1,5 eV [93–95]. Die Kristallfeldaufspaltung der Niveaus führt bei $3d$ -Ionen wie dem hier betrachteten Mn^{3+} zudem zur Aufhebung der Spin-Bahn-Kopplung und zur Auslöschung des Bahndrehimpulses. Das magnetische Moment eines solchen Ions wird dann nur noch vom Spin bestimmt [13].

Von den vier Valenzelektronen des Mn^{3+} -Ions befinden sich nun drei in den tieferen t_{2g} -Orbitalen sowie eines in den höheren e_g -Orbitalen. Besondere Bedeutung kommt diesem einzelnen Elektron auf den höherliegenden e_g -Niveaus zu. Nach dem Jahn-Teller-Theorem [96] kann die Entartung der e_g -Niveaus durch eine Verzerrung der Ligandenumgebung aufgehoben werden, sofern diese weder halb noch ganz besetzt sind. Im vorliegenden Fall des Mn^{3+} -Ions wird die Energie des einfach besetzten $3d_{z^2}$ -Orbitals durch eine Streckung des Sauerstoffoktaeders entlang der z -Richtung bei gleichzeitiger Stauchung entlang der x - und y -Richtung abgesenkt. Die Levelaufspaltung liegt dabei im Bereich von $2\delta_{JT} \approx 1$ eV [93]. Bei der Jahn-Teller-Verzerrung handelt es sich in diesem Fall um ein kooperatives Phänomen. Die Streckung eines Oktaeders entlang einer Richtung geht mit der Stauchung des benachbarten Oktaeders entlang dieser Richtung einher. Dadurch ergibt sich parallel zum Jahn-Teller-Übergang eine langreichweitige orbitale Ordnung (vgl. Abbildung 5.3). Die Jahn-Teller-Verzerrung mit gleichzeitiger orbitaler Ordnung tritt in LaMnO_3 bei $T_{OO} = 747$ K auf [97].

Durch die Ausbildung dieser orbitalen Ordnung gibt der Jahn-Teller-Effekt mögliche Austauschpfade für magnetische Austauschwechselwirkungen bereits vor. Aus den Goodenough-Kanamori-Regeln für den Superaustausch [35] lässt sich so die magnetische Struktur des LaMnO_3 ableiten (siehe hierzu auch Abschnitt 2.2.1). In der ab -Ebene kommt

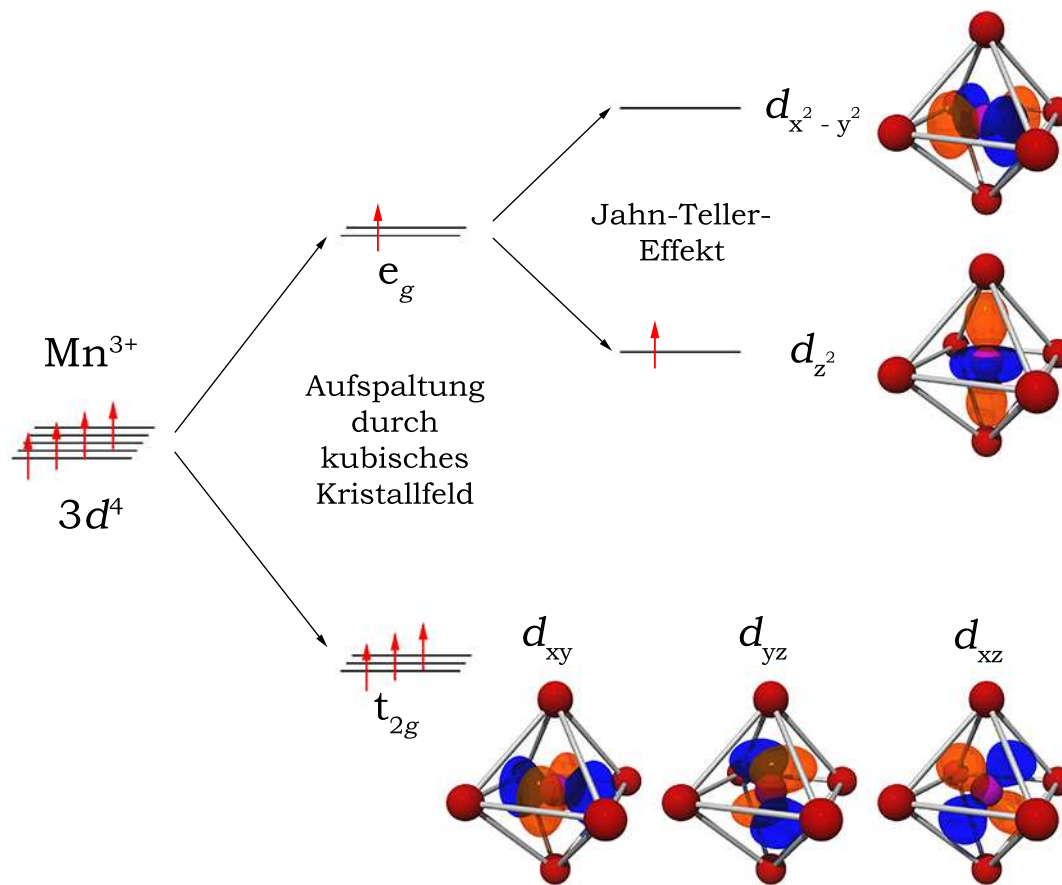


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Elektronenkonfiguration des Mn^{3+} -Ions (magenta) in LaMnO_3 . Die fünffache Entartung der $3d$ -Niveaus wird zunächst durch das kubische Kristallfeld der oktaedrischen Sauerstoffumgebung (rot) aufgehoben. Die weiterhin entarteten e_g -Level werden schließlich durch den Jahn-Teller-Effekt aufgespalten.

es durch die vorliegende Jahn-Teller-Verzerrung (zwei unterschiedlich lange Mn-O-Bindungen) zum Überlapp eines halb vollen Orbitals mit einem leeren über die $2p$ -Orbitale des dazwischenliegenden Sauerstoffs. Dies bedingt zwischen den Manganionen eine ferromagnetische Superaustauschwechselwirkung. Entlang der c -Richtung sind beide Mn-O-Bindungen identisch, so dass hier zwei gleiche Orbitale mit derselben Besetzung überlappen, wodurch es zu antiferromagnetischem Superaustausch kommt. Tatsächlich bilden sich unterhalb der Néel-Temperatur ($T_N = 140$ K) ferromagnetisch gekoppelte Ebenen aus, die jeweils antiferromagnetisch an die nächste Ebene gekoppelt sind (siehe schematische Spins in Abbildung 5.3). Dies entspricht der antiferromagnetischen Struktur vom A-Typ. In LaMnO_3 beträgt das ferromagnetische Austauschintegral, das die Spins

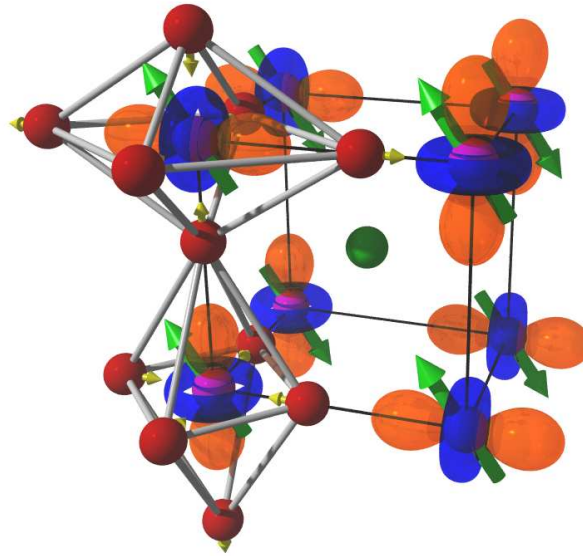


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Jahn-Teller-verzerrten MnO_6 -Oktaeder im idealisierten Kristallgitter (pseudokubisch) von LaMnO_3 . Weiterhin sind die so erzeugte orbitale Ordnung sowie die Spinordnung (grüne Pfeile) gezeigt. Die Spins bilden hierbei unterhalb von $T_N = 140$ K eine antiferromagnetische Ordnung vom A-Typ (nach [6]).

in der ab -Ebene koppelt, $J_{ab} \approx 0,83$ meV, während das antiferromagnetische Austauschintegral für die Kopplung zwischen den Ebenen $J_c \approx -0,58$ meV beträgt [98].

5.1.3 Einfluss von Substitution auf die (magnetische) Struktur

Zusätzlich zu der im vorigen Abschnitt beschriebenen Verzerrung der kubischen Struktur durch den Jahn-Teller-Effekt, liegt in LaMnO_3 eine Verzerrung durch die von der idealen Perowskitstruktur abweichenden Ionenradien vor. Dies kann mit dem Toleranzfaktor [99]

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (5.1)$$

beschrieben werden. Im kubischen Fall wie er z. B. in SrTiO_3 vorliegt, ist $t = 1$. Da in den Seltenen-Erd-Manganaten jedoch zum einen der A -Platz mit einem kleineren Ion ($r_{\text{La}^{3+}} = 1,36$ Å [100]) und gleichzeitig der B -Platz mit einem geringfügig größeren Ion ($r_{\text{Mn}^{3+}} = 0,645$ Å [100]) besetzt ist, weicht der Toleranzfaktor hier bereits deutlich von

$t = 1$ ab ($t_{\text{LaMnO}_3} = 0,954$). Dies hat zur Folge, dass der Winkel, den zwei Mn^{3+} -Ionen mit einem O^{2-} -Ion bilden, von 180° bei $t = 1$ auf etwa 155° in LaMnO_3 abnimmt [97]. Die MnO_6 -Oktaeder weisen deshalb zusätzlich zu ihrer Jahn-Teller-Verzerrung eine Verkipfung in c -Richtung sowie eine Verdrehung in der ab -Ebene auf. Es zeigt sich, dass diese orthorhombische Verzerrung verstärkt wird, wenn das La^{3+} -Ion auf dem A -Platz durch kleinere Seltene-Erd-Ionen (Praseodym bis Holmium) substituiert wird. Dabei verkleinert sich der Mn-O-Mn-Bindungswinkel weiter, während gleichzeitig die Verdrehung und Verkipfung der MnO_6 -Oktaeder wächst. Man kann nun einen Zusammenhang zwischen dem Mn-O-Mn-Bindungswinkel und der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur T_N beobachten. Die Ordnungstemperatur und damit auch die magnetische Wechselwirkung sinkt offenbar mit zunehmender Verdrehung der MnO_6 -Oktaeder (siehe Abbildung 5.4) [97].

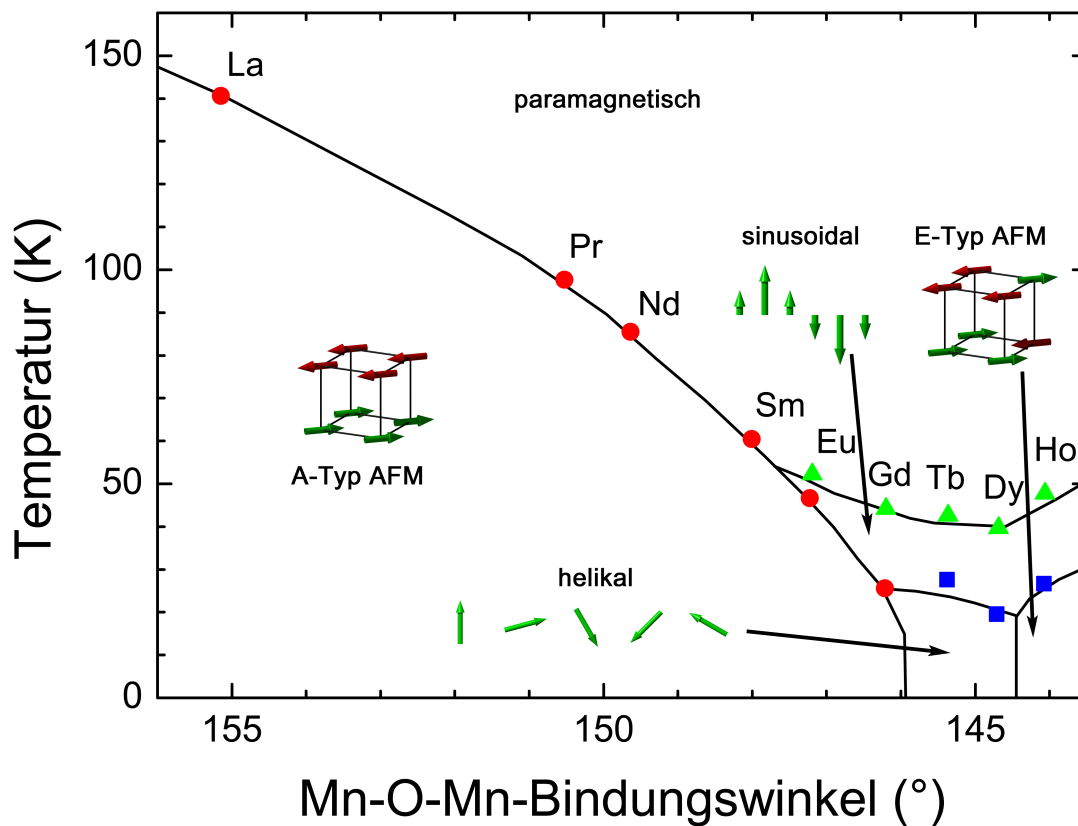


Abbildung 5.4: magnetische Ordnungstemperaturen von RMnO_3 als Funktion des Mn-O-Mn-Bindungswinkels. Zusätzlich sind die Spinanordnungen der magnetisch geordneten Phasen skizziert [97, 101].

Durch die Reduzierung des Mn-O-Mn-Bindungswinkels wird der Überlapp der rechtwinklig angeordneten Orbitale, wie er in Abbildung 5.3 skizziert ist abgeschwächt. Die-

ser Überlapp führt gemäß der Goodenough-Kanamori-Regeln [35] zu ferromagnetischem Superaustausch in der ab -Ebene (J_{ab}). Gleichzeitig gewinnt jedoch durch die Annäherung zweier Sauerstoffionen ein zusätzlicher Austauschpfad an Bedeutung (vgl. gestrichelte Linie in Abbildung 5.5). Dabei kommt es zu antiferromagnetischem Austausch (J_2). Anders als in typischen orthorhombischen Perowskiten, in denen J_2 gegenüber J_{ab} vernachlässigbar klein ist, sind die beiden Austauschwechselwirkungen in den hier betrachteten Manganaten von vergleichbarer Größe (z. B. TbMnO_3 $J_{ab} = 0,79$ meV und $J_2 = -0,62$ meV [101]). Dadurch wird mit der Verkleinerung der Ionen auf dem A-Platz eine Tendenz zur Spinfrustration gefördert. Während zunächst nur die Übergangstemperatur zur antiferromagnetischen Ordnung vom A-Typ gesenkt wird, bilden die stärker verzerrten Systeme (TbMnO_3 und schwerer) komplexere magnetische Strukturen aus um die Frustration zu lösen (vgl. Abbildung 5.4).

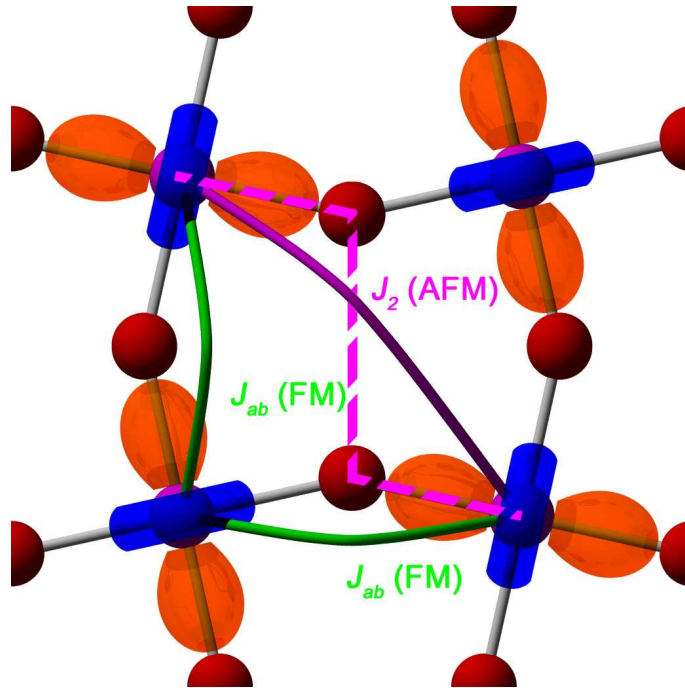


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der Anordnung der besetzten e_g -Orbitale sowie der magnetischen Austauschwechselwirkungen J_{ab} (grün) und J_2 (magenta) in der ab -Ebene. Die gestrichelte Linie zeigt den Austauschpfad für den antiferromagnetischen Superaustausch J_2 über zwei Sauerstoffionen [97, 101].

Dieser Effekt kann auch erzielt werden, indem man ein System auf dem A-Platz mit kleineren Ionen dotiert. Hier zeigt sich eine Abhängigkeit der magnetischen Ordnungstemperatur vom Dotierungsgrad. So lassen sich mit verschiedenen Systemen wie z. B. $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ [102], $\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$ [103] oder $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ [104] unterschiedliche Bereiche des in Abbildung 5.4 gezeigten Phasendiagramms detailliert nachbilden.

5.2 Die multiferroischen Eigenschaften der Seltenen-Erd-Manganate

Von den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Manganaten zeigen TbMnO_3 , DyMnO_3 sowie das dotierte System $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ für $x \geq 0,2$ multiferroische Phasen. Das Auftreten einer ferroelektrischen Polarisation ist hierbei an die Ausbildung einer helikalen Spinstruktur gebunden. Die genannten Verbindungen zählen damit wie das in Kapitel 4 besprochene LiCuVO_4 zur Gruppe der spingetriebenen Multiferroika wie sie in Abschnitt 2.4.4 vorgestellt wurden.

In den untersuchten Systemen bilden die Mn-Spins unterhalb der paramagnetischen Phase zunächst eine kollineare antiferromagnetische Struktur mit sinusoidaler Modulation aus (vgl. Phasendiagramm in Abbildung 5.4). Dieser Übergang findet im System $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ zwischen 45 K und 50 K statt [104]. GdMnO_3 zeigt den entsprechenden Übergang bei etwa 42 K [102]. In den stärker verzerrten Verbindungen TbMnO_3 und DyMnO_3 tritt die sinusoidale Struktur bei 41 K [90] bzw. 39 K [90, 105] auf. Dem Übergang zur sinusoidalen Struktur folgt in allen untersuchten Systemen ein zweiter magnetischer Phasenübergang bei tieferen Temperaturen. Die weiteren Betrachtungen beziehen sich auf diese beiden magnetischen Ordnungsvorgänge der Manganspins. Es sei jedoch hier noch erwähnt, dass in den Verbindungen GdMnO_3 , TbMnO_3 und DyMnO_3 zudem zwischen 5 K und 10 K ein dritter Übergang stattfindet [90]. An diesem bilden die Spins der Seltenen-Erd-Ionen auf dem A-Platz eine magnetische Ordnung aus. Das dotierte System $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ zeigt diesen dritten Übergang nicht, da die Ionen auf dem A-Platz hier kein magnetisches Moment tragen [104].

In EuMnO_3 , $\text{Eu}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnO}_3$ und GdMnO_3 bilden die Manganspins die antiferromagnetische Struktur vom A-Typ aus (vgl. Abbildung 5.3). Die Übergangstemperaturen liegen hier bei 43 K, 35 K [104] bzw. 18 K [102], jeweils ohne externes Magnetfeld. In diesen Verbindungen wird wegen ihrer kollinearen magnetischen Struktur keine ferroelektrische Polarisation erwartet, was sich im Experiment bestätigt [104]. Einen Sonderfall stellt hierbei GdMnO_3 dar. Dieses befindet sich nahe der Phasengrenze zwischen einem antiferromagnetischen Grundzustand vom A-Typ und einer Spiralstruktur (vgl. Abbildung 5.4). Abbildung 5.6 zeigt die dielektrische Konstante an diesem zweiten magnetischen Phasenübergang für verschiedene Magnetfelder in GdMnO_3 bei einer Messfrequenz von 22 kHz. Man beobachtet hier eine deutliche Verschiebung des Übergangs zu höheren Temperaturen mit zunehmendem Magnetfeld. Die beobachtete Anomalie bei 0 T ist verglichen mit den in [106] gezeigten Daten sehr schwach ausgeprägt. Offenbar ist der antiferromagnetische Grundzustand vom A-Typ in dieser Verbindung metastabil [107]. Die unterschiedlichen Ergebnisse, die zu GdMnO_3 veröffentlicht wurden [90, 108], können vermutlich damit erklärt werden, dass hier sowohl die Vorgeschichte der Probe als auch kleine Abweichungen von der idealen Stöchiometrie eine große Rolle spielen [109].

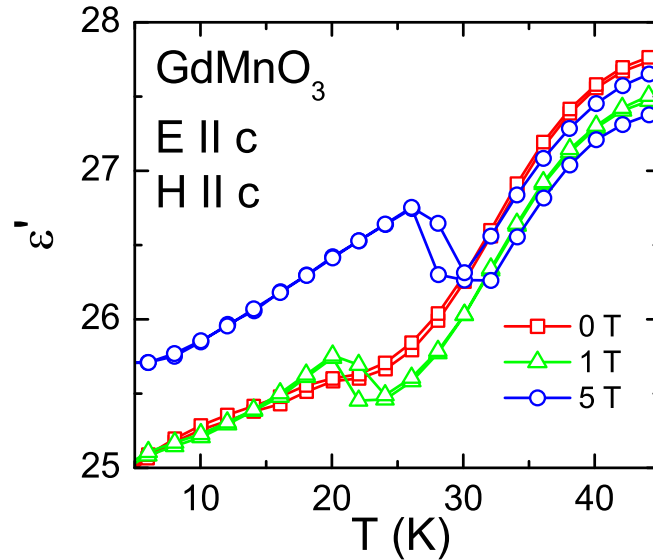


Abbildung 5.6: Die dielektrische Konstante $\epsilon'(T)$ in GdMnO_3 bei einer Messfrequenz von 22 kHz. Sowohl das elektrische als auch das magnetische Feld waren während des Experiments entlang der c -Richtung angelegt.

Bei TbMnO_3 , DyMnO_3 sowie den Verbindungen der Reihe $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ mit $x \geq 0,2$ erfolgt dagegen ein Übergang zu einer magnetischen Spiralstruktur. Die Übergangstemperatur liegt bei 26 K in TbMnO_3 , 18 K in DyMnO_3 und zwischen 20 und 30 K im System $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ mit $x \geq 0,2$. Die magnetische Spiralstruktur in diesen Systemen ist entlang der b -Richtung moduliert ($\vec{Q} \parallel b$) [110]. Nach Gleichung 2.39 kann eine ferroelektrische Polarisation nur dann auftreten, wenn es sich um eine transversale Spiralstruktur handelt. Somit ist eine Polarisation nur in der a - oder der c -Richtung zu erwarten. Dies wird im Experiment auch tatsächlich beobachtet [12, 90, 104]. Für TbMnO_3 und DyMnO_3 findet man dabei eine Polarisation entlang der c -Richtung. Dementsprechend rotieren die Spins hier in der bc -Ebene ($\vec{e} \parallel a$). Im dotierten System $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ existiert dagegen eine Polarisation entlang der a -Richtung ($\vec{e} \parallel c$). In beiden Fällen ist es möglich, die Polarisation mit einem externen Magnetfeld zu reorientieren. Dies ist in Abbildung 5.7 exemplarisch für $\text{Eu}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{MnO}_3$ gezeigt. Hierfür wurde die Polarisation entlang der c -Richtung als Funktion eines externen Magnetfeldes in a -Richtung gemessen. Es zeigt sich, dass erst oberhalb von etwa 5 T eine Polarisation in c -Richtung auftritt. Wird anschließend das Magnetfeld reduziert, zerfällt diese Polarisation jedoch wieder. Dies markiert die Feldstärke, die notwendig ist, um die Rotationsebene der Spinspirale neu auszurichten. Darüber hinaus lässt sich hier auch die Stärke der magnetoelektrischen Kopplung ab-

lesen. Da die Polarisierung hier ohne ein externes elektrisches Feld gemessen wurde (siehe hierzu Abschnitt 3.2), hängen Änderungen der Polarisierung nur vom angelegten Magnetfeld ab. Die Steigung beim Auftreten der Polarisierung in c -Richtung (vgl. durchgezogene Linie in Abbildung 5.7) entspricht daher gerade dem magnetoelektrischen Koeffizienten α_{me} aus Gleichung 2.36. Dieser beträgt hier etwa 27 ps/m bei einer Temperatur von 25 K. $\text{Eu}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{MnO}_3$ zeigt damit eine deutlich stärkere magnetoelektrische Kopplung als beispielsweise Cr_2O_3 mit 4 ps/m [111] ohne jedoch die Werte von TbPO_4 mit 36,7 ps/m [112] zu erreichen. Dabei findet man in der Probe entlang der c -Richtung eine Polarisierung von etwa $50 \mu\text{C}/\text{m}^2$, was etwa 1/10 der Polarisierung in a -Richtung entspricht [104].

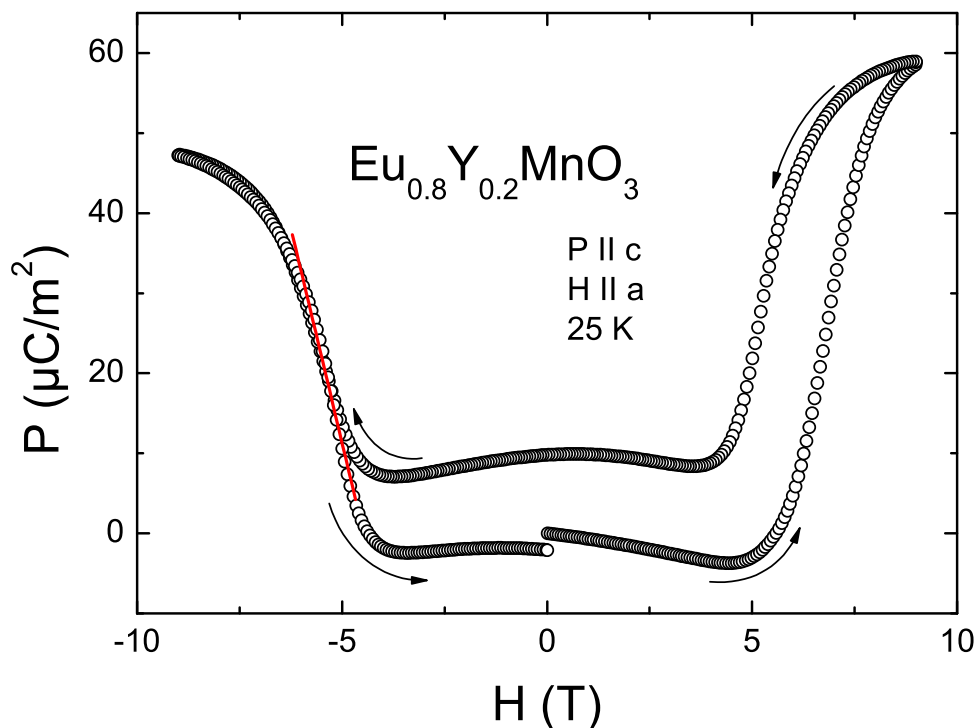


Abbildung 5.7: Änderung der elektrischen Polarisierung entlang der c -Richtung als Funktion eines externen Magnetfeldes entlang der a -Richtung für $\text{Eu}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{MnO}_3$. Aus der Steigung der Kurve ergibt sich der magnetoelektrische Koeffizient α_{me} (rote Linie, siehe Text).

5.3 Die Bedeutung von Relaxationen für multiferroische Manganate

Für die vorliegende Arbeit wurden verschiedene einkristalline Proben der Seltenen-Erd-Manganate untersucht. Die Einkristalle wurden von A. M. Balbashov und Mitarbeitern am *Moscow Power Engineering Institute* im Argongasstrom mittels Zonenschmelzen mit einer 5 kW Xenonlampe hergestellt (für Details siehe [104, 113]). Die erhaltenen Proben hatten eine teils unregelmäßige, quaderförmige Geometrie mit typischen Dimensionen von etwa 1 mm. Untersucht man diese einkristallinen Proben mittels dielektrischer Spektroskopie, so kann eine Reihe verschiedener Phänomene beobachtet werden. Diese sollen im Folgenden kurz am Beispiel von TbMnO_3 diskutiert werden. Dazu ist in Abbildung 5.8 der temperaturabhängige Verlauf der dielektrischen Konstante ϵ' sowie des dielektrischen Verlusts ϵ'' von TbMnO_3 für verschiedene Messfrequenzen aus dem Niederfrequenzbereich gezeigt. Die Messung erfolgte hierfür entlang der c -Richtung mit Kontakten aus Leitsilber.

Die Kurven in Teil (a) der Abbildung werden von einem stufenartigen Abfall der dielektrischen Konstante von etwa 20000 auf etwa 30 dominiert. Gleichzeitig weisen die Verlustkurven in Teil (b) an den Stellen der Wendepunkte im Realteil jeweils ausgeprägte Schultern auf (z. B. bei 150 K für eine Messfrequenz von 16 Hz). Dies entspricht der typischen Signatur einer dielektrischen Relaxation. Alle untersuchten Manganate zeigen dieses Verhalten. Mit einer erneuten Messung (nicht gezeigt) der GdMnO_3 -Probe mit gesputterten Goldkontakten statt der ursprünglichen Leitsilberkontakte konnte gezeigt werden, dass es sich bei dieser ausgeprägten Relaxationsstufe um einen Kontakteffekt handelt (vgl. Abschnitte 2.1.5 und 3.1.2). Die weiteren Ausführungen beziehen sich daher nur noch auf den Tieftemperaturbereich, in dem die Kontaktrelaxation keine Rolle mehr spielt. Dort zeigt $\epsilon'(T)$ bei etwa 26 K eine Anomalie (detaillierter in Abbildung 5.11), welche den Übergang von der sinusoidal modulierten zur helikal modulierten magnetischen Struktur markiert, wie er im vorigen Abschnitt bereits besprochen wurde. Im Realteil (Abbildung 5.8 (a)) kaum auszumachen, im Imaginärteil (Abbildung 5.8 (b)) jedoch deutlich als Maximum erkennbar, schließt sich unterhalb der Maxwell-Wagner-Relaxation ein zweiter Relaxationsprozess an (Maximum bzw. Wendepunkt z. B. bei 60 K für 356 kHz). Diese Relaxation wurde bereits in früheren Arbeiten beobachtet [104, 106]. Dem Phänomen wurde jedoch bisher keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt, so dass die Ursache des Relaxationsprozesses noch unklar ist. Im Folgenden soll nun die Dynamik dieser Relaxation und ihre Bedeutung für die magnetokapazitiven und multiferroischen Effekte in den Seltenen-Erd-Manganaten untersucht werden.

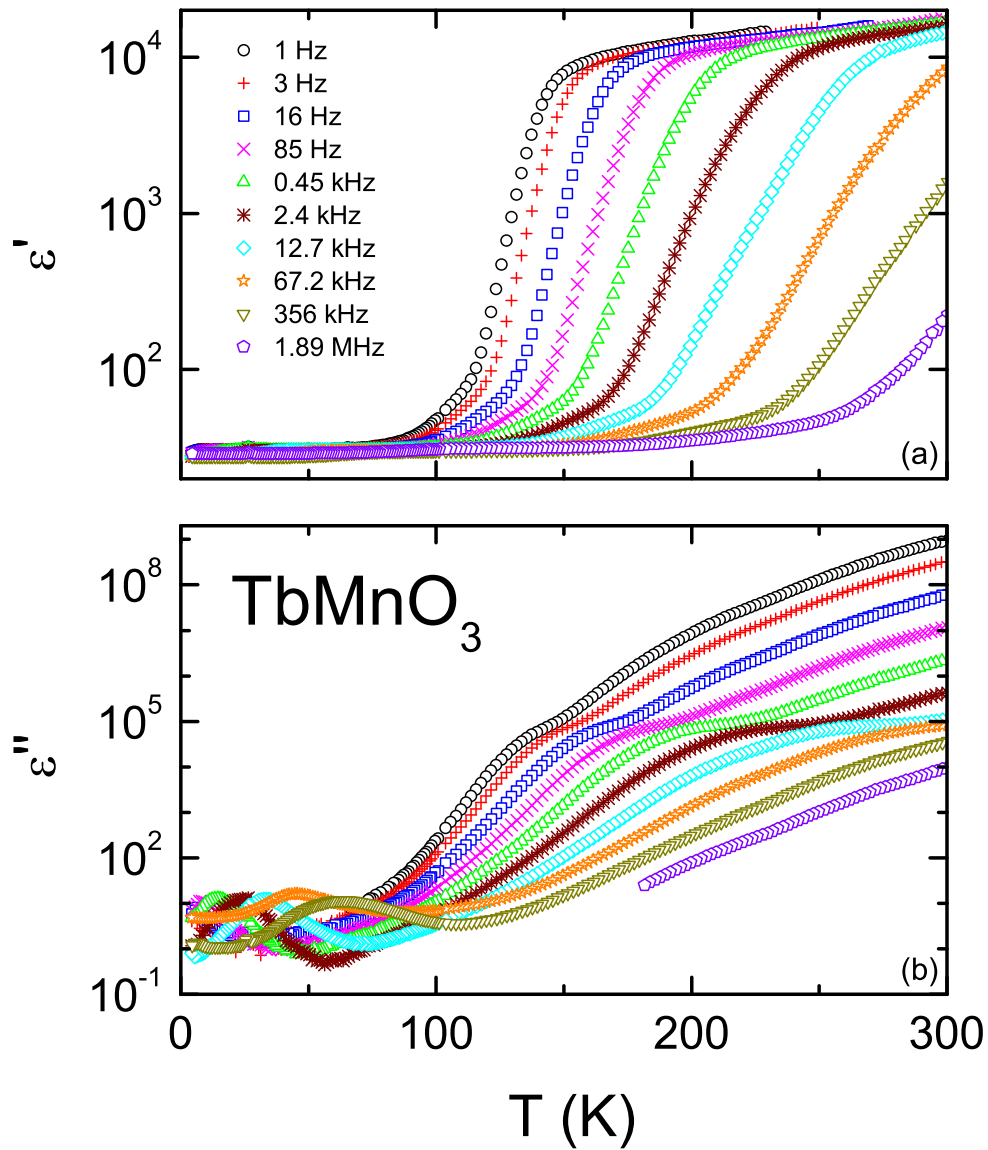


Abbildung 5.8: Die dielektrische Konstante ϵ' (a) sowie der dielektrische Verlust ϵ'' (b) von TbMnO_3 in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Frequenzen. Die Messung erfolgte entlang der c -Richtung mit Leitsilberkontakten.

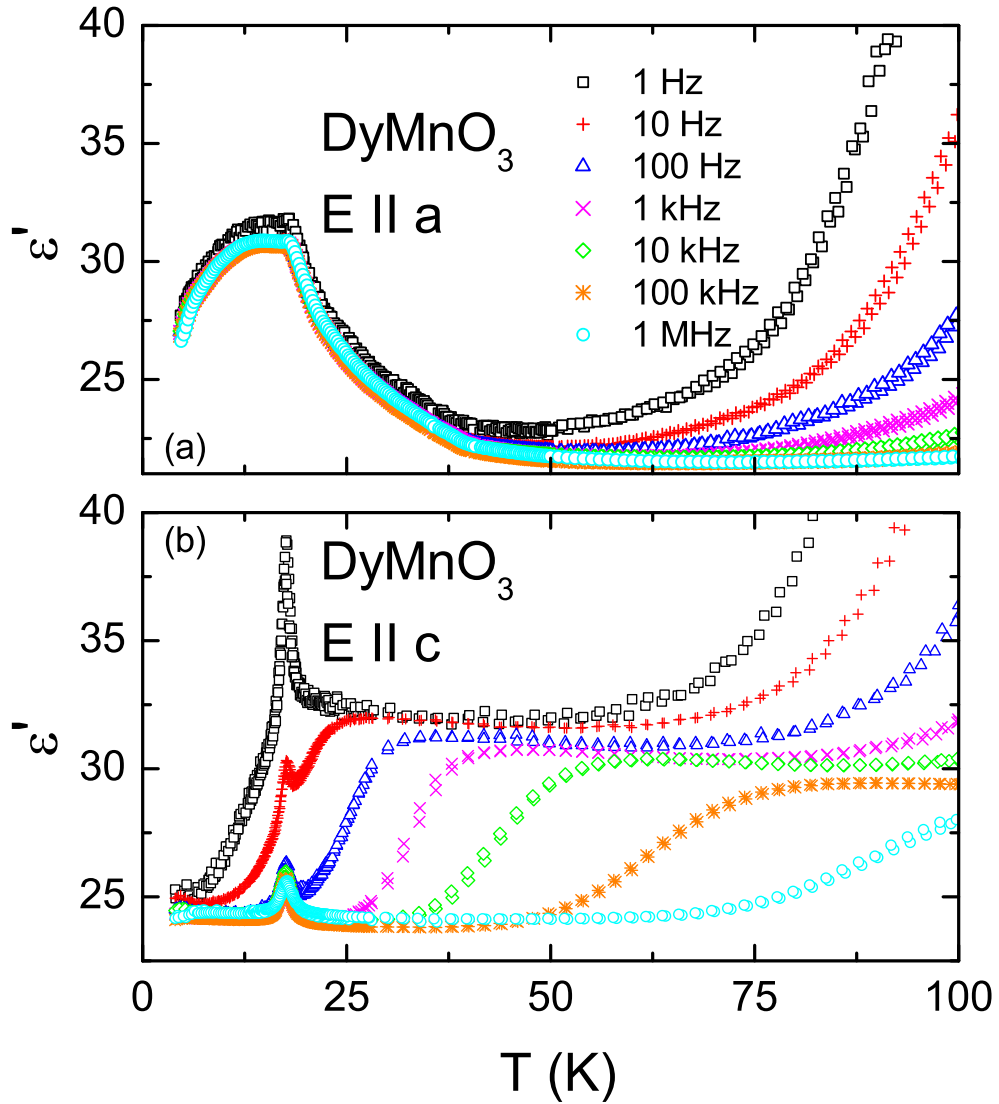


Abbildung 5.9: Vergleich der dielektrischen Konstante ϵ' von DyMnO_3 entlang der a -Richtung (a) und der c -Richtung (b), jeweils in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Frequenzen, gemessen mit Leitsilberkontakten.

5.3.1 Die Relaxation entlang der c -Richtung

Zunächst ist hervorzuheben, dass diese Tieftemperaturrelaxation im Gegensatz zur oben besprochenen Maxwell-Wagner-Relaxation nur entlang der c -Richtung beobachtet werden kann. Dazu ist in Abbildung 5.9 die dielektrische Konstante von DyMnO_3 , einmal gemessen entlang der a -Richtung und einmal gemessen entlang der c -Richtung, gezeigt. Es ist jeweils bei 18 K eine Anomalie am Übergang von der sinusoidalen zur helikalen Spinstruktur zu sehen. Weiterhin zeigt $\epsilon'(T)$ in beiden Fällen einen deutlichen Anstieg zu höheren Temperaturen. Hierbei handelt es sich um die extrinsische Kontaktrelaxationsstufe. Während entlang der a -Richtung keine zusätzliche Frequenzabhängigkeit bei tiefen Temperaturen zu beobachten ist, zeigt sich in c -Richtung die typische Signatur einer dielektrischen Relaxation. $\epsilon'(T)$ fällt stufenartig von einem oberen Plateau $\epsilon_s \approx 32$ auf ein unteres Plateau $\epsilon_\infty \approx 24$ ab, da die relaxierende Spezies dem externen Feld bei abnehmender Temperatur schließlich nicht mehr folgen kann. Am Wendepunkt der Stufe gilt $2\pi\nu\tau = 1$. Aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ ergibt sich nun die beobachtete Verschiebung der Stufe bei verschiedenen Frequenzen (vgl. Abschnitt 2.1.3). Die starke Anisotropie der Tieftemperaturrelaxation ist bereits ein deutlicher Hinweis auf deren intrinsischen Charakter. Bei der oben bereits erwähnten Messung von GdMnO_3 mit gesputterten Kontakten ist zudem keine Veränderung von Lage und Höhe der Relaxationsstufe gegenüber der Messung mit Leitsilberkontakten festzustellen. Schließlich stimmen die beobachteten Relaxationsstufen auch quantitativ mit den in der Literatur an Kristallen anderen Ursprungs gemessenen überein [106]. Eine extrinsische Ursache der Relaxation entlang der c -Richtung erscheint damit höchst unwahrscheinlich.

In allen untersuchten Manganaten liegt die c -Achsenrelaxation bei den Niederfrequenzmessungen (1 Hz - 10 MHz) im selben Temperaturbereich, in dem auch die bereits angesprochenen magnetischen Phasenübergänge stattfinden. Dabei zeigt sich, dass der Übergang von der paramagnetischen Phase zur sinusoidal modulierten Spinstruktur, der bei allen untersuchten Verbindungen zwischen 40 K und 50 K stattfindet (vgl. Phasendiagramm in Abbildung 5.4), keinen Effekt in $\epsilon'(T)$ hervorruft (siehe Abbildungen 5.10 und 5.11). Der zweite magnetische Übergang von der sinusoidalen Spinstruktur zum A-Typ Antiferromagneten in EuMnO_3 , $\text{Eu}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnO}_3$ und GdMnO_3 bzw. zur Spinspirale in den schwereren Systemen TbMnO_3 , DyMnO_3 sowie den Verbindungen der Reihe $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ mit $x \geq 0,2$ tritt dagegen als deutliche Anomalie in Erscheinung. Offenbar sind diese Anomalien jedoch je nach Art des Übergangs qualitativ verschieden. In Abbildung 5.10 ist die Überlagerung von Relaxationsstufe und Übergangsanomalie für EuMnO_3 und GdMnO_3 gezeigt. Es fällt auf, dass die Übergangsanomalie (bei 43 K in EuMnO_3 bzw. 21 K in GdMnO_3) hier nur zu beobachten ist, wenn sie im Bereich der Stufe liegt. Die beiden Plateauwerte ϵ_s und ϵ_∞ scheinen dagegen von dem Übergang kaum beeinflusst zu werden. Deutlich verschieden ist dagegen das Verhalten in DyMnO_3 und TbMnO_3 wie es in Abbildung 5.11 dargestellt ist. Hier hat der magnetische Phasenüber-

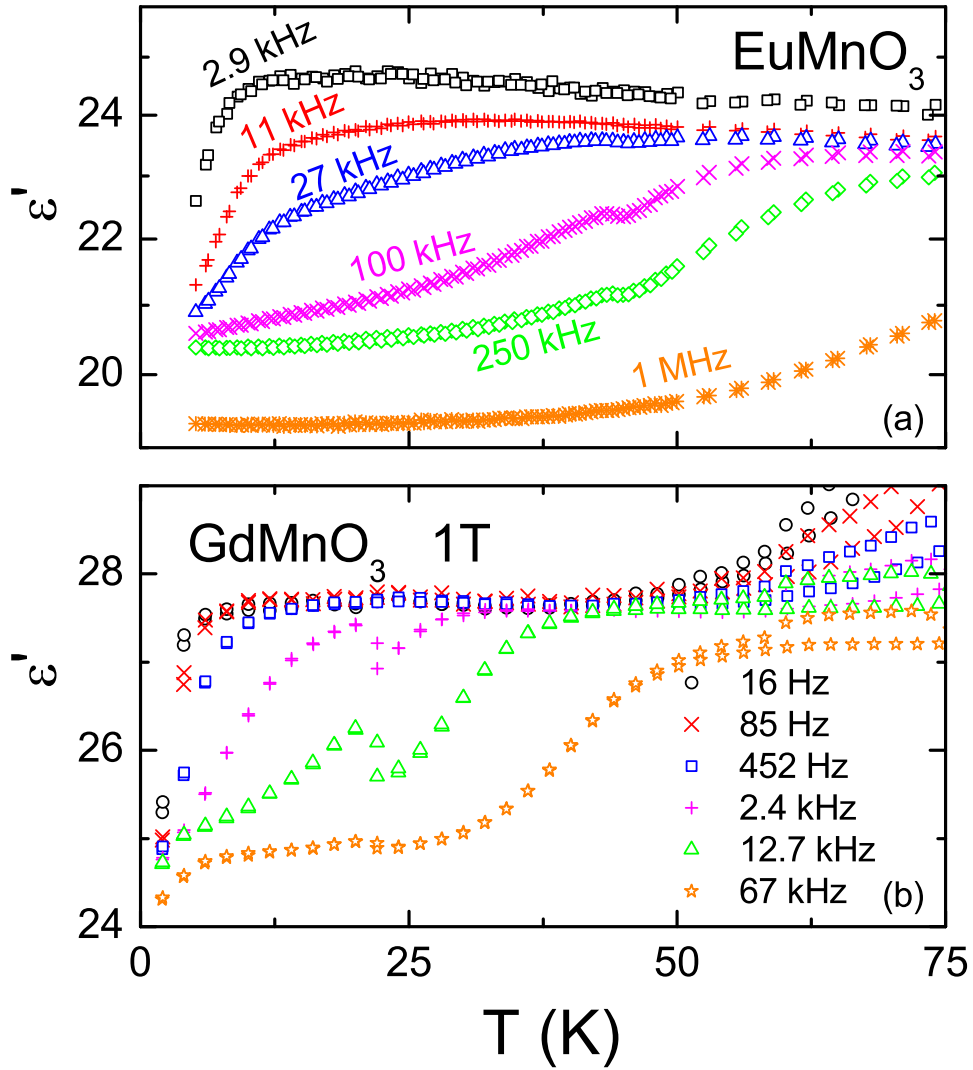


Abbildung 5.10: $\epsilon'(T)$ von EuMnO_3 (a) und GdMnO_3 (b), Letzteres in einem externen Magnetfeld von 1 T entlang der c -Richtung, jeweils für verschiedene Frequenzen. Die Messung erfolgte entlang der c -Richtung mit Kontakten aus Leitsilber (nach [109]).

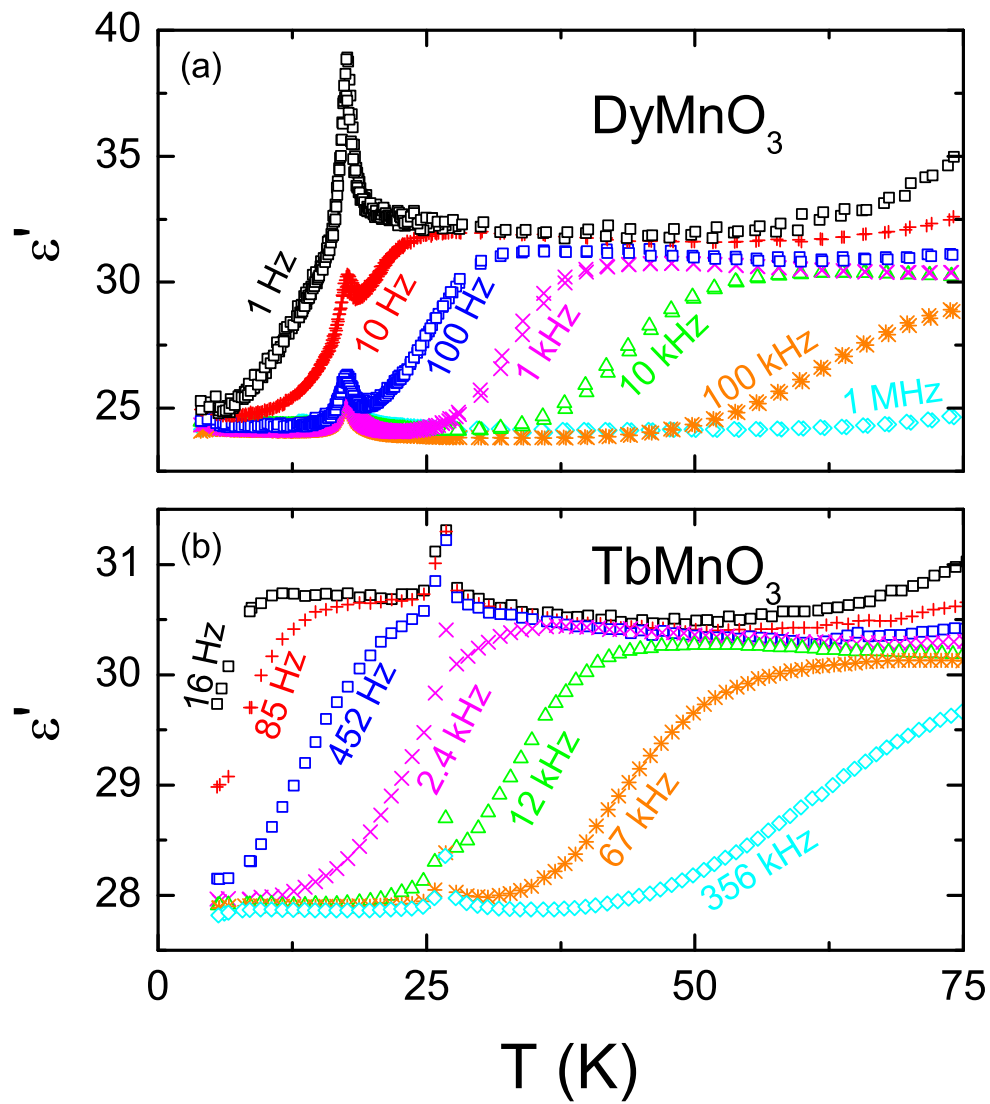


Abbildung 5.11: $\epsilon'(T)$ von DyMnO_3 (a) und TbMnO_3 (b) für verschiedene Frequenzen. Die Messung erfolgte entlang der c -Richtung mit Kontakten aus Leitsilber (nach [109]).

gang ganz offenbar deutliche Auswirkungen auf ε_s und ε_∞ . Zusätzlich ist insbesondere bei DyMnO_3 zu beobachten, dass sich die Höhe des Peaks mit der Frequenz verändert. Dies ist ein Hinweis darauf, dass am Übergang die Relaxationsstärke $\Delta\varepsilon$ variiert.

Das Verhalten, wie es in Abbildung 5.10 gezeigt ist, kann in den Verbindungen EuMnO_3 , $\text{Eu}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnO}_3$ sowie in GdMnO_3 bei Magnetfeldern von 1 T und 5 T beobachtet werden. Diese Substanzen werden im Folgenden zusammenfassend als Typ A bezeichnet. Sie weisen im Grundzustand die antiferromagnetische Struktur vom A-Typ auf und zeigen ohne externes Magnetfeld keine ferroelektrische Polarisierung. Dem gegenüber stehen die Verbindungen, deren Verhalten qualitativ dem in Abbildung 5.11 dargestellten entspricht. Dies sind DyMnO_3 , TbMnO_3 sowie die dotierten Substanzen $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ mit $x \geq 0,2$, welche nun als Typ B bezeichnet werden sollen. Die Typ-B-Systeme weisen im Grundzustand eine helikale Spinstruktur auf und zeigen mit deren Auftreten auch eine spontane Polarisierung, was sie zu Multiferroika macht.

5.3.2 Analyse der Relaxationsdynamik

Da in den Typ-A-Systemen am Übergang weder in ε_s noch in ε_∞ ein Effekt auftritt, lässt sich die der Relaxationsstufe überlagerte Anomalie nur mit einer Änderung der Relaxationszeit τ erklären. Dadurch verschiebt sich die Lage der Relaxationsstufe bei T_C horizontal, was eine Anomalie in der beobachteten Form ergibt [109]. Für eine detaillierte Analyse der Relaxationsdynamik wird nun die Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlusts $\varepsilon''(\nu)$ im Temperaturbereich nahe des Übergangs betrachtet. Diese ist in Abbildung 5.12 für die beiden Typ-A-Verbindungen $\text{Eu}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnO}_3$ und GdMnO_3 bei einem Magnetfeld von 1 T und in Abbildung 5.13 für die beiden Typ-B-Substanzen TbMnO_3 und $\text{Eu}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{MnO}_3$ gezeigt.

In Typ A (Abbildung 5.12) zeigt sich zunächst das erwartete Verhalten. Von hohen Temperaturen bis zur Übergangstemperatur (32 K bei $\text{Eu}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnO}_3$ bzw. 22 K bei GdMnO_3) verschieben sich die Verlustpeaks zu tieferen Frequenzen. Dies entspricht dem Einfrieren der Relaxationsdynamik. Die Maxima der Temperaturen knapp unter T_C (hier 30 K bzw. 20 K) verhalten sich jedoch davon abweichend. Hier findet eine Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung zu höheren Frequenzen statt. Anschaulich bedeutet dies, dass sich die Relaxation am Übergang erneut beschleunigt. Bei weiter abnehmender Temperatur ist dann wieder die übliche Verlangsamung zu beobachten [109]. Daneben ist eine Verbreiterung der Maxima mit abnehmender Temperatur zu erkennen. In $\text{Eu}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnO}_3$ nimmt darüber hinaus auch die Peakhöhe ab. Die übrigen Typ-A-Verbindungen zeigen eine vergleichbare Verschiebung der Maxima am Übergang.

Auch bei den Verbindungen vom Typ B (Abbildung 5.13) ist ein ungewöhnliches Verhalten der Relaxationsdynamik am Übergang festzustellen. Dieses unterscheidet sich jedoch deutlich von dem in Typ A. In TbMnO_3 sind bei $T_C \approx 26,5$ K zwei Dinge zu beobachten.

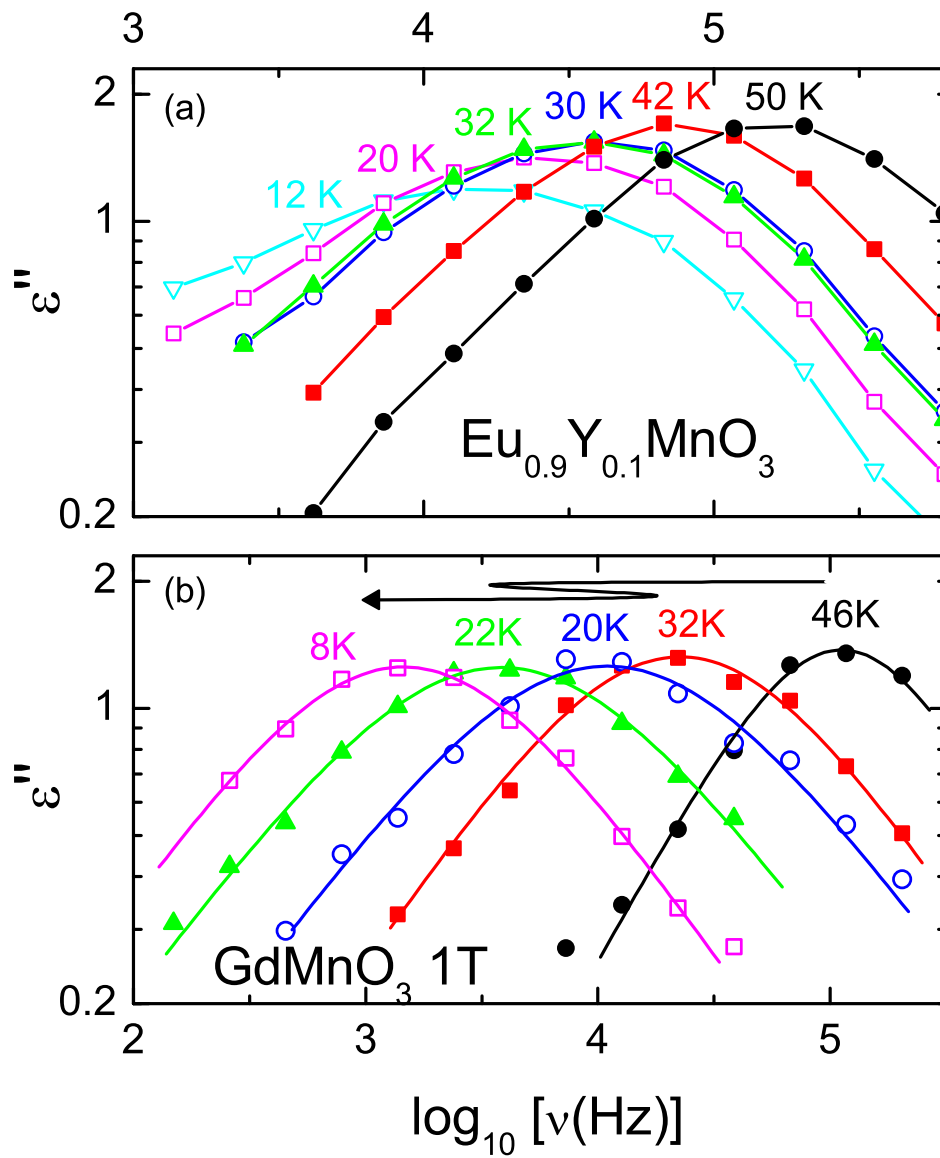


Abbildung 5.12: Der dielektrische Verlust $\epsilon''(\nu)$ der beiden Typ-A-Verbindungen $\text{Eu}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{MnO}_3$ (a) und GdMnO_3 bei einem Magnetfeld von 1 T entlang c (b). Bei den durchgezogenen Linien in (b) handelt es sich um Fits mit der Cole-Cole-Formel (Gleichung 2.15). In (a) dagegen dienen die Linien lediglich der Blickführung. Der Pfeil in (b) verdeutlicht den Verlauf der Peakfrequenzen (nach [109]).

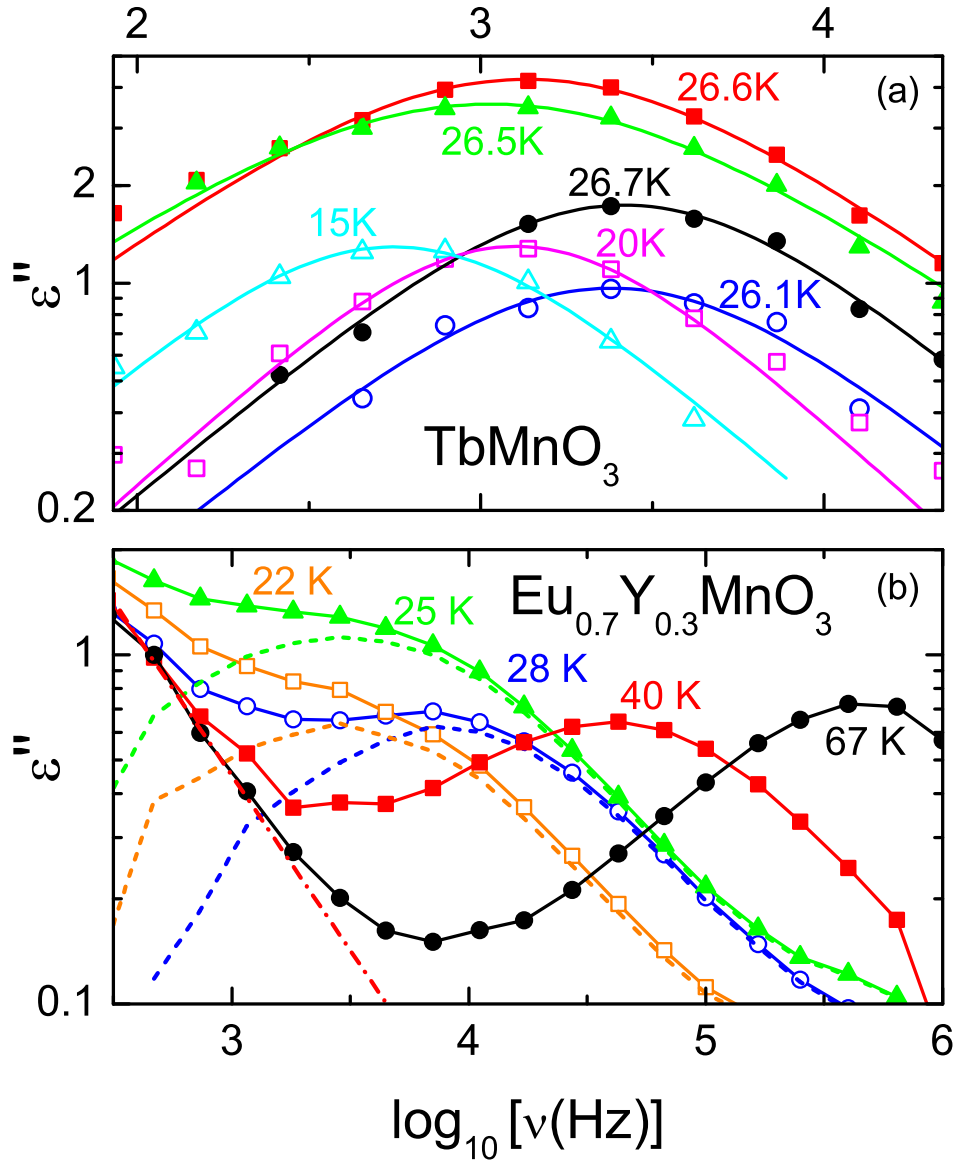


Abbildung 5.13: Der dielektrische Verlust $\epsilon''(\nu)$ der Typ-B-Verbindungen TbMnO_3 (a) und $\text{Eu}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{MnO}_3$ (b). Bei den durchgezogenen Linien in (a) handelt es sich um Fits mit der Cole-Cole-Formel (Gleichung 2.15). In (b) dienen die durchgezogenen Linien der Blickführung. Die gestrichelten Linien zeigen die um den Leitfähigkeitsbeitrag (strichpunktierte Linie) korrigierten Daten (siehe Text) (nach [109]).

Zum einen verschiebt sich hier das Maximum zu tieferen Frequenzen, während gleichzeitig auch die Höhe des Peaks deutlich zunimmt. Die Verschiebung des Maximums zu tieferen Frequenzen bedeutet eine Verlangsamung der Relaxationsdynamik. Die gestiegene Peakamplitude weist erneut auf die weiter oben bei der Temperaturabhängigkeit bereits angesprochene Variation der Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ am Übergang hin. Bei tieferen Temperaturen kehrt die Relaxationsdynamik wieder zu ihrem vorigen Verhalten zurück (siehe Maxima für $T \leq 26,1$ K). In $\text{Eu}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{MnO}_3$ tritt dieses Verhalten ebenfalls zu Tage. Hier wird die Messung jedoch vom Messgerät beeinflusst. Der dominierende Beitrag geht hier auf den Innenwiderstand des Messgerätes zurück. Die Daten müssen daher zunächst um diesen temperaturunabhängigen Leitfähigkeitsbeitrag korrigiert werden (strichpunktierte Linie in Abbildung 5.13 (b)). Nach Abzug dieses Beitrages zeigen die so erhaltenen Peaks (gestrichelte Linien in Abbildung 5.13 (b)) ein Verhalten, wie es in TbMnO_3 und den weiteren Typ-B-Systemen gefunden wurde.

Für eine eingehendere Untersuchung der Relaxationsdynamik der Seltenen-Erd-Manganate werden im Folgenden die Relaxationszeiten genauer betrachtet. In der frequenzabhängigen Darstellung der Abbildungen 5.12 und 5.13 bestehen nun zwei Möglichkeiten die Relaxationszeiten τ zu ermitteln. Man kann die Frequenz des Maximums bestimmen, welches bei $\nu = 1/(2\pi\tau)$ liegt. Mit dieser Methode ist man jedoch auf symmetrische Peaks beschränkt und erhält auch nur die Relaxationszeit. Alternativ liefert eine Anpassung der Daten mit der Havriliak-Negami-Formel (Gleichung 2.14) oder einem ihrer Spezialfälle auch weitere Relaxationsparameter wie etwa die Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$. Je nach gewählter Formel ist dadurch auch die Analyse asymmetrischer Verlustpeaks möglich. Von den gemessenen Systemen wurden für EuMnO_3 und DyMnO_3 Fits in einem breiten Temperaturbereich durchgeführt. An GdMnO_3 bei 1 T und TbMnO_3 wurden ausgewählte Temperaturen im Bereich des magnetischen Phasenübergangs angepasst. Bei den verbleibenden Substanzen wurden die Relaxationszeiten durch Ablesen der Peakposition bestimmt.

Zunächst zeigt sich, dass die Verlustpeaks in allen untersuchten Proben breiter sind als der Debye-Fall. Dies deutet daraufhin, dass im System eine Verteilung von Relaxationszeiten und damit eine gewisse Unordnung vorhanden ist (vgl. Abschnitt 2.1.3). Dennoch weisen die Verlustpeaks eine symmetrische Form auf. Bei den Messungen, für die Fits vorgenommen wurden, kommt deshalb die Cole-Cole-Formel zum Einsatz (Gleichung 2.15). Die Relaxationszeiten τ aller untersuchten Verbindungen, wie sie sich entweder aus den Fits oder der abgelesenen Peakposition ergeben, sind in Abbildung 5.14 in Arrhenius-Auftragung zusammengefasst. Hier wird nun der bereits beim frequenzabhängigen Verlust angesprochene qualitative Unterschied im Verhalten bei T_C zwischen Typ A und Typ B besonders deutlich. Bei Typ A (offene Symbole) tritt bei abnehmender Temperatur ein stufenartiger Abfall der Relaxationszeit τ am Phasenübergang auf. Dies ist gleichbedeutend mit einer deutlichen Beschleunigung der Relaxation bei T_C . Die Typ-B-Systeme verhalten sich hier grundsätzlich verschieden. Sie zeigen ein ausgepräg-

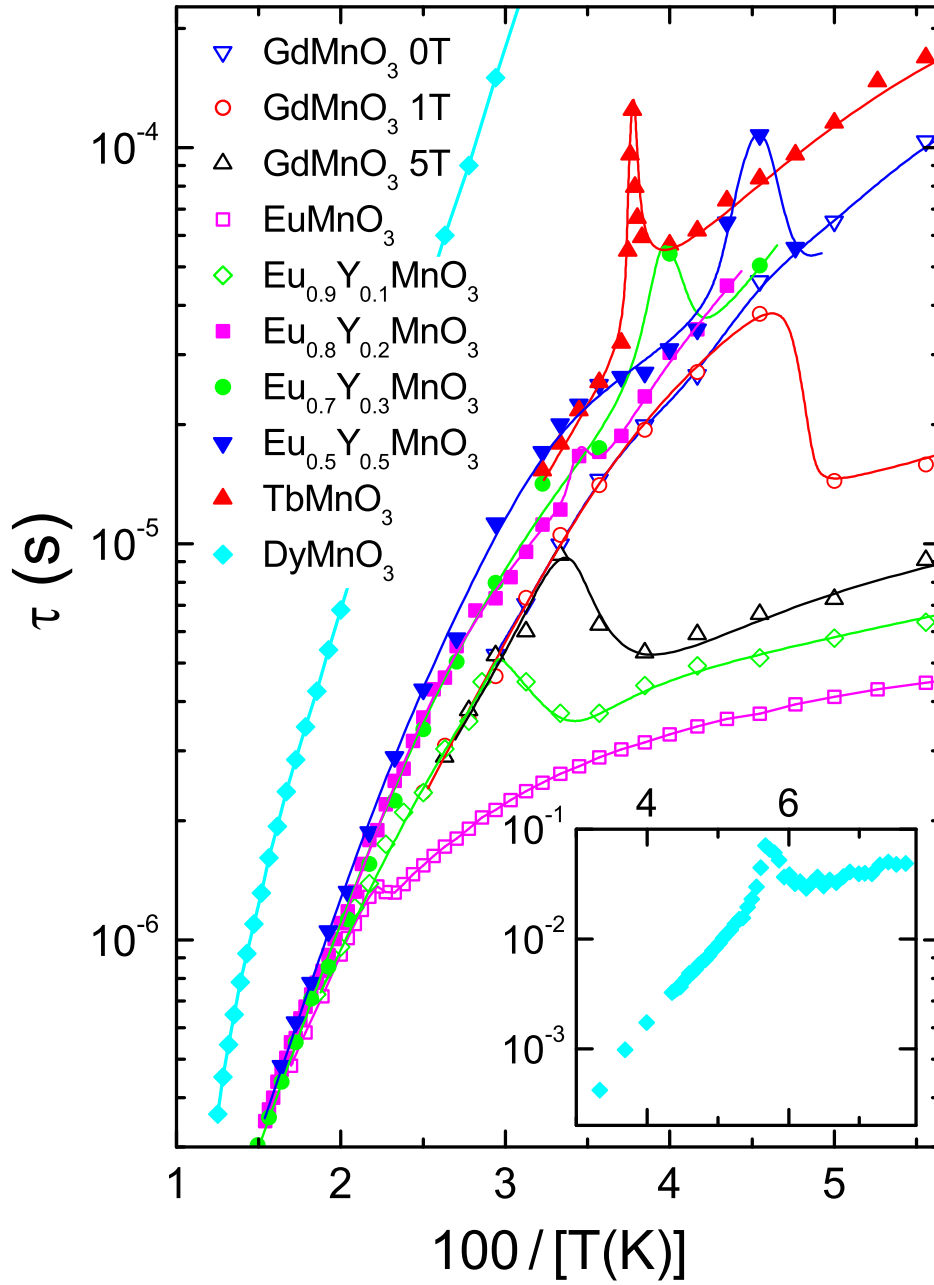


Abbildung 5.14: Die Relaxationszeiten τ aller untersuchten Verbindungen in Arrhenius-Auftragung. Die durchgezogenen Linien dienen dabei der Übersichtlichkeit. Der Einschub unten rechts zeigt die Ergebnisse für DyMnO₃ außerhalb des Bereichs des Hauptbildes [109].

tes Maximum bei T_C . Damit wird die Relaxation am Übergang also zunächst langsamer, um mit der anschließenden Beschleunigung wieder zu ihrer ursprünglichen Dynamik zurückzukehren [109]. Eine derartige Verlangsamung der Relaxationsdynamik am Übergang wird in typischen ferroelektrischen Verbindungen mit einem Ordnung-Unordnung-Übergang häufig beobachtet [114]. Ungewöhnlich ist dagegen die Beschleunigung der Relaxation beim Phasenübergang, wie sie die Typ-A-Systeme zeigen.

Daneben fällt auf, dass zu hohen Temperaturen hin, mit Ausnahme von DyMnO_3 , alle Kurven denselben Verlauf nehmen. Möglicherweise tritt dies für DyMnO_3 erst bei noch höheren Temperaturen ein oder die magnetischen Momente des Dysprosiums spielen hier eine Rolle [115]. Das deutet darauf hin, dass die beobachtete Relaxation in allen untersuchten Verbindungen auf denselben mikroskopischen Ursprung zurückgeht. Aus der Form der $\tau(1/T)$ -Kurven kann geschlossen werden, dass es sich dabei nicht um einen thermisch aktivierten Vorgang handelt (siehe hierzu Abschnitt 2.1.3). In diesem Fall würden die Relaxationszeiten in der gewählten Arrhenius-Auftragung eine Gerade ergeben. Stattdessen weisen die Kurven eine deutliche Krümmung und somit eine schwächere Temperaturabhängigkeit bei tiefen Temperaturen auf. Dies wird meist als Übergang zu einem Tunnelprozess bei tiefen Temperaturen interpretiert, dessen Tunnelrate dann nicht mehr von der Temperatur abhängt. Weiterhin spiegelt sich im Verhalten der Relaxationszeiten von GdMnO_3 auch der Einfluss eines externen Magnetfeldes wider. Oberhalb des Übergangs bleibt ein Magnetfeld ohne Auswirkungen auf τ . Mit Unterschreiten der Übergangstemperatur T_C zeigt sich jedoch eine starke Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationszeiten. Während für $H = 0$ T zunächst keine Anomalie auftritt, ist bei Feldern von $H = 1$ T bzw. 5 T die erwähnte Stufe zu beobachten. Dabei zeigt sich deutlich die bekannte Verschiebung des antiferromagnetischen Übergangs durch ein externes Magnetfeld in GdMnO_3 [90, 102, 116].

Für EuMnO_3 (Typ A) und DyMnO_3 (Typ B) wurden, wie bereits angedeutet, in einem breiten Temperaturbereich Fits mit der Cole-Cole-Formel (Gleichung 2.15) durchgeführt. Diese Analyse liefert neben der Relaxationszeit auch Erkenntnisse über die Relaxationsstärke sowie die Verbreiterung der Verlustpeaks durch eine Verteilung von Relaxationszeiten. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 5.15 zusammengefasst. Hier wird deutlich, dass sich in der Typ-A-Verbindung EuMnO_3 der Übergang von der sinusoidal modulierten Spinstruktur zum Antiferromagneten vom A-Typ bei $T_C \approx 43$ K offenbar weder auf die Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ noch auf die Breite der Peaks auswirkt. Man beobachtet lediglich einen leichten Anstieg der Relaxationsstärke zu tiefen Temperaturen hin, der jedoch keinem Curie-Gesetz ($\Delta\epsilon \sim 1/T$) folgt. Gleichzeitig nähert sich die Relaxation mit steigender Temperatur mehr und mehr dem Debye-Fall ($\alpha = 1$). Derartiges Verhalten wird häufig in glasartiger Materie gefunden, wo sich bei hohen Temperaturen jedes relaxierende Teilchen wegen der schnellen thermischen Fluktuationen im Mittel in derselben Umgebung befindet [117]. Ob dieses Bild auf die hier untersuchte Relaxation in einem kristallinen Festkörper übertragen werden kann, ist jedoch fraglich. Das Typ-B-System

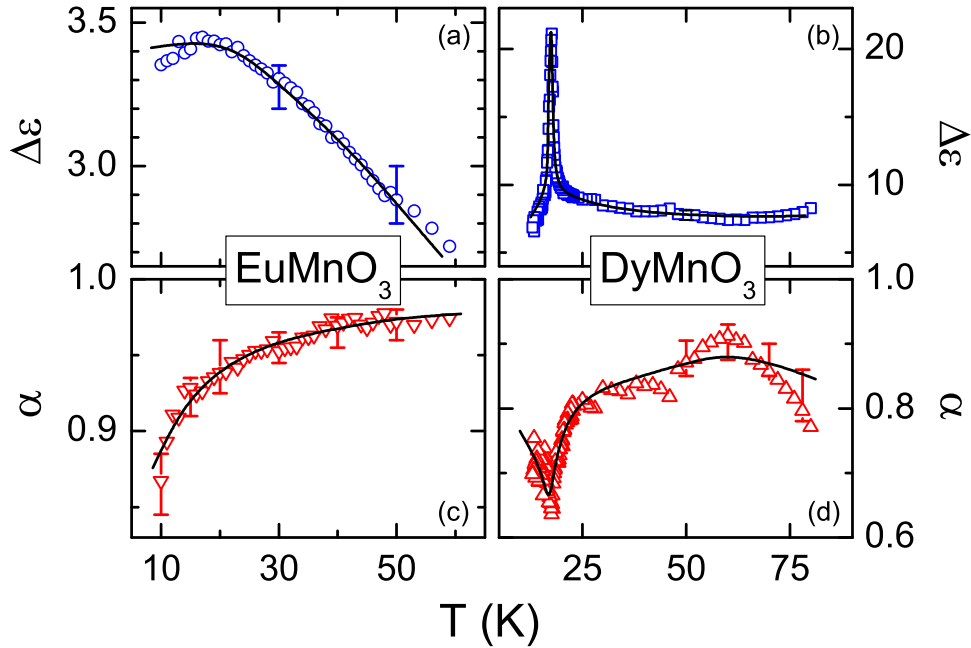


Abbildung 5.15: Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ (a),(b) und des Breitenparameters α (c),(d) für EuMnO_3 und DyMnO_3 . Die durchgezogenen Linien dienen der Blickführung [109].

DyMnO_3 weist dagegen am Übergang ein ausgeprägtes Maximum in der Relaxationsstärke auf (Abbildung 5.15 (b)). Dies bestätigt, was bereits in der Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Typ-B-Substanzen (Abbildungen 5.11 und 5.13) erkennbar war. Die Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ variiert am Übergang. Zudem besitzt der Breitenparameter α bei T_C ein deutliches Minimum. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass die Verlustpeaks am Übergang merklich verbreitert sind (vgl. Abbildung 5.13). Derartiges Verhalten rührt vermutlich von Unordnung durch Fluktuationen am Phasenübergang her. Dadurch ergeben sich für einzelne relaxierende Teilchen jeweils stark unterschiedliche Umgebungen, was wiederum zu einer breiteren Verteilung der zugehörigen Relaxationszeiten führt [109].

5.3.3 Bedeutung der c -Achsenrelaxation für das multiferroische Verhalten

Die Auswertung der Relaxationsdynamik zeigt sehr deutlich, dass das magnetokapazitive Verhalten der Seltenen-Erd-Manganate maßgeblich von der beobachteten c -Achsenre-

laxation bestimmt wird. Wie erheblich die Änderungen sind, welche die verhältnismäßig kleinen Anomalien bei T_C hervorrufen, wird jedoch erst durch die Analyse der Relaxationsdynamik deutlich. Obwohl sich die gefundenen Effekte für die Typen A und B qualitativ signifikant unterscheiden, wird in beiden Fällen beobachtet, dass sich die Parameter der Relaxation τ und $\Delta\epsilon$ am Übergang um bis zu 100% ändern. Noch dramatischere Auswirkungen hat das Anlegen eines externen Magnetfeldes bei GdMnO_3 . Hier bewirkt ein Feld von 5 T eine Beschleunigung der Relaxation um einen Faktor von 10 (siehe Abbildung 5.14).

In den nicht ferroelektrischen Typ-A-Systemen erfährt die c -Achsenrelaxation am Übergang zur antiferromagnetischen Phase vom A-Typ eine signifikante Beschleunigung. Dagegen zeigt die Relaxation in den Typ-B-Verbindungen eine kritische Verlangsamung beim Auftreten der helikalen Spinordnung und der ferroelektrischen Polarisierung. Aus diesem Verhalten lassen sich einige Hinweise auf den mikroskopischen Ursprung der beobachteten Relaxation gewinnen. Eine derartige Relaxation ist wohlbekannt bei kanonischen Ferroelektrika, die einen Ordnung-Unordnung-Übergang vollziehen [114] (vgl. Abschnitt 2.3.1). Die Relaxation in diesen Materialien zeigt eine kritische Verlangsamung ihrer Dynamik (critical slowing down), ganz ähnlich, wie die hier untersuchten Verbindungen vom Typ B. In den Ferroelektrika mit Ordnung-Unordnung-Übergang geht man von einem geladenen Teilchen in einem Doppelmuldenpotential als mikroskopischer Ursache der Relaxation aus. Falls diese Teilchen wechselwirken, kann das System einen Ordnung-Unordnung-Phasenübergang vollziehen. Unterhalb des Übergangs ist dann eine Seite des Doppelmuldenpotentials bevorzugt besetzt und es existiert eine ferroelektrische Polarisierung. Ist die Kopplung zwischen den Teilchen jedoch zu schwach, friert das relaxierende Teilchen ein, bevor sich eine langreichweitige Ordnung ausbilden kann, und die Minima des Doppelmuldenpotentials bleiben gleichmäßig besetzt, ohne dass eine Polarisierung entsteht.

Die Existenz einer Relaxation in allen untersuchten Seltenen-Erd-Manganaten legt den Schluss nahe, dass in allen diesen Verbindungen ein derartiges Doppelmuldenpotential existiert. Die Auswertung der Relaxationszeiten (siehe Abbildung 5.14) lässt weiterhin vermuten, dass die c -Achsenrelaxation in allen untersuchten Verbindungen dieselbe mikroskopische Ursache hat. Bei den geladenen Teilchen im Doppelmuldenpotential könnte es sich also um die Manganionen handeln. Das abweichende Verhalten von DyMnO_3 kann dabei ebenfalls als Hinweis auf die Manganionen als Ursache interpretiert werden. Dass die Relaxationszeiten von DyMnO_3 nicht mit denen der übrigen Proben zusammenfallen, könnte darin begründet liegen, dass in diesem System die magnetischen Momente der Dysprosiumionen eine wesentliche Rolle spielen. Diese haben offenbar Einfluss auf die Amplitude der Mn^{3+} -Spinspirale [115], wodurch sich dann auch das angenommene Doppelmuldenpotential verändern könnte. Dabei müsste das Potential jedoch in allen Manganaten so beschaffen sein, dass eine Relaxation des darin befindlichen Ions entlang der c -Richtung erfolgt. Man kann aus der Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ auf das Dipolmoment

und damit auf den Abstand der Potentialminima schließen. Dieser dürfte bei den perowskitischen Manganaten deutlich unterhalb $0,01 \text{ \AA}$ liegen [109].

Aus den vorgestellten experimentellen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass sich alle Manganate mit Perowskitstruktur in der Nähe eines ferroelektrischen Ordnung-Unordnung-Übergangs befinden. Allerdings scheint die magnetische Spiralstruktur notwendig zu sein, um in den multiferroischen Verbindungen tatsächlich eine langreichweitige Ordnung ausbilden zu können. Es wäre denkbar, dass die Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung hier eine wesentliche Rolle spielt (vgl. Abschnitt 2.4.4), indem sie die Manganionen auf eine Seite des Doppelmuldenpotentials zwingt und so eine Polarisation hervorruft. Die übrigen Verbindungen bilden eine kollineare Spinstruktur, so dass dieser Effekt hier nicht zum Tragen kommt und die Relaxation schließlich ohne langreichweitige Ordnung einfriert.

Kapitel 6

Magnetit - ein Multiferroikum?

Bereits seit der Antike bekannt, blickt Magnetit (Fe_3O_4) auf eine über 2500-jährige Geschichte zurück. Damit ist dieses Eisenoxid das erste magnetische Material, das dem Menschen bekannt war. Seither spielte die Verbindung in Wissenschaft und Technologie eine herausragende Rolle. Dabei kommt Magnetit sowohl in Kompassnadeln als auch als magnetisches Pigment in der magnetischen Datenspeicherung zur Anwendung. Aus wissenschaftlicher Sicht ist Magnetit in unterschiedlichsten Gebieten von Bedeutung. Verschiedene Lebensformen wie beispielsweise magnetotaktische Bakterien nutzen kleine Magnetitkristallite, um sich am Erdmagnetfeld zu orientieren. Als derartige Kristallite in einem Meteoriten gefunden wurden, welcher seinen Ursprung auf dem Mars hat, sah man dies als ein Indiz für die Existenz von Leben auf unserem Nachbarplaneten an [118]. Der prominente Status von Fe_3O_4 in der Festkörperphysik gründet sich in erster Linie auf die Entdeckung eines Metall-Isolator-Übergangs bei $T_V \approx 122$ K. Dieser Übergang ist nach E. J. W. Verwey benannt, welcher Ladungsordnung als erstes plausibles Modell für diesen Phasenübergang erster Ordnung vorschlug [119, 120]. Auch nach über 60 Jahren intensiver theoretischer und experimenteller Arbeit sind die Eigenschaften dieser Ladungsordnung und des Übergangs an sich jedoch noch nicht abschließend geklärt. Zusätzlich wurde in den vergangenen 35 Jahren wiederholt von magnetoelektrischen Effekten und Ferroelektrizität in Magnetit berichtet [121–128]. Daher kommt Magnetit inzwischen auch als erstes bekanntes Multiferroikum in Frage. Aus experimenteller Sicht ist das Auftreten ferroelektrischer Polarisation in Fe_3O_4 allerdings nicht eindeutig belegt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher eine umfassende Untersuchung der dielektrischen und polaren Eigenschaften eines Magnetiteinkristalls vorgenommen.

6.1 Strukturelle und magnetische Eigenschaften von Fe_3O_4

Bei Raumtemperatur liegt Magnetit in der kubischen inversen Spinellstruktur vor. Diese wird von einem kubisch flächenzentrierten Sauerstoffuntergitter gebildet, welches sowohl Tetraederlücken als auch Oktaederlücken enthält. Pro Sauerstoffion sind dabei zwei Tetraederlücken sowie eine Oktaederlücke vorhanden. Von diesen Gitterlücken ist im

Spinellgitter lediglich die Hälfte der Oktaederlücken sowie ein Achtel der Tetraederlücken mit Metallionen besetzt. In einem inversen Spinell befinden sich auf den tetraedrisch koordinierten Gitterplätzen die *B*-Ionen des Spinells (hier: Fe^{3+}). Die Oktaederlücken sind dagegen zu gleichen Teilen mit *A*-Ionen (hier: Fe^{2+}) und *B*-Ionen besetzt. Dies kommt in der formellen Schreibweise $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ zum Ausdruck. Die besetzten Oktaederplätze wiederum bilden ein Pyrochlorgitter, welches aus eckenverknüpften Tetraedern besteht. Ein schematischer Überblick über die Kristallstruktur von Magnetit ist in Abbildung 6.1 gegeben.

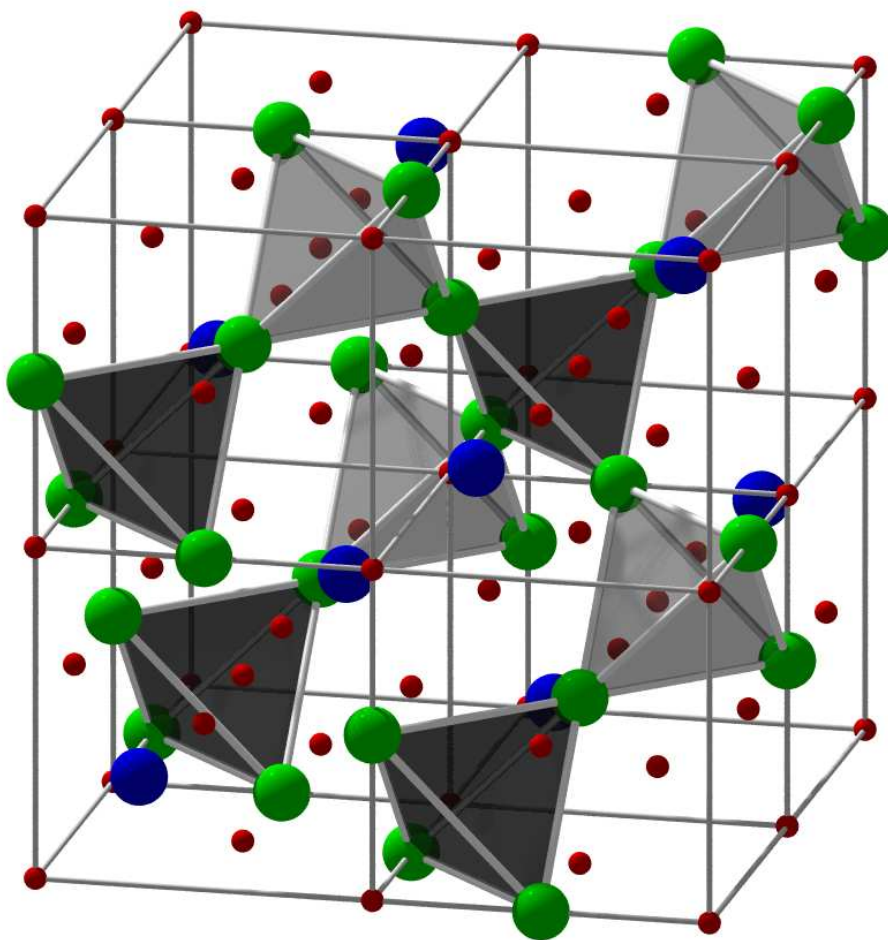


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Magnetit. Die Sauerstoffionen (rot) bilden ein Netzwerk von Tetraeder- und Oktaederlücken. Auf den Tetraederplätzen befinden sich Fe^{3+} -Ionen (blau), während die Oktaederplätze ein $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Gemisch (grün) enthalten. Zusätzlich ist das Pyrochlorgitter angedeutet, welches von den besetzten Oktaederlücken aufgespannt wird (helle und dunkle Tetraeder).

Am Verwey-Übergang erfährt die kubische Struktur eine Verzerrung. Unterhalb von T_V wird von monoklinen und triklinen Symmetrien berichtet [129–133]. Trotz erheblichen Aufwands ist die Struktur in der Tieftemperaturphase von Magnetit somit nach wie vor als nicht vollständig geklärt anzusehen. Dies ist insbesondere im Zusammenhang mit den Berichten über Ferroelektrizität in Magnetit von Belang, da nicht alle der diskutierten Strukturen überhaupt eine ferroelektrische Polarisierung erlauben würden. So ist beispielsweise die zentrosymmetrische monokline Symmetrie, wie sie mittels hochauflösender Röntgenbeugung ermittelt wurde [132, 133], nicht mit einer ferroelektrischen Polarisierung vereinbar.

Auch für die magnetischen Eigenschaften von Magnetit spielt die Spinellstruktur eine erhebliche Rolle. Das System enthält mit Fe^{2+} und Fe^{3+} zwei magnetische Spezies mit unterschiedlichem magnetischen Moment. Während Fe^{2+} mit einer Elektronenkonfiguration von $[\text{Ar}]3d^6$ einen Spin von $S = 2$ besitzt, weist Fe^{3+} einen Spin von $S = 5/2$ bei einer Elektronenkonfiguration von $[\text{Ar}]3d^5$ auf. Wären alle Spins parallel ausgerichtet, würde man daher in Fe_3O_4 ein Sättigungsmoment von $14 \mu_B$ erwarten. Tatsächlich findet man aber lediglich $4,1 \mu_B$ [13]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in Magnetit zwei magnetische Untergitter existieren, deren Spins antiparallel stehen und sich so teilweise kompensieren. Die Spins der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen auf den Oktaederplätzen weisen in dieselbe Richtung. Die Momente der Fe^{3+} -Ionen auf den Tetraederplätzen zeigen dagegen in die entgegengesetzte Richtung. Die Beiträge der Fe^{3+} -Ionen heben sich so gerade auf und das beobachtete Moment wird allein von den Fe^{2+} -Ionen hervorgerufen. Somit ist Magnetit ein Paradebeispiel für einen Ferrimagneten mit zwei antiparallelen Untergittern, deren Momente sich teilweise kompensieren. Die Curie-Temperatur liegt dabei mit $T_C = 858 \text{ K}$ vergleichsweise hoch [13].

6.2 Der Verwey-Übergang

Neben dem bereits bekannten Übergang zur ferrimagnetischen Ordnung wurden zu Beginn des 20. Jahrhunderts Hinweise auf einen weiteren Phasenübergang nahe 130 K gefunden [134]. Es zeigte sich, dass es sich dabei in erster Linie um einen strukturellen Phasenübergang handelt, der mit einer signifikanten Änderung der elektrischen Leitfähigkeit einhergeht [119, 135]. Dieser Metall-Isolator-Übergang ist heute nach E. J. W. Verwey benannt, der die beobachtete Änderung der Leitfähigkeit um zwei Größenordnungen mit der Ausbildung einer Ladungsordnung erklärte [120]. Nach Verweys Modell nehmen die Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen auf den Oktaederplätzen zunächst einen dynamisch ungeordneten Zustand ein. Dies ermöglicht einen effektiven Ladungsaustausch zwischen den Eisenionen unterschiedlicher Valenz und somit die hohe Leitfähigkeit von Magnetit oberhalb der Verwey-Temperatur. Wenn die Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen mit Unterschreiten der Übergangstemperatur $T_V \approx 122 \text{ K}$ nun in einen langreichweitig geordneten Zustand überge-

hen, würden die Ladungsträger lokalisiert und ihre Beweglichkeit ginge verloren. Dies würde den starken Anstieg des Widerstandes unterhalb T_V erklären. Genau wie über die exakte Symmetrie der Tieftemperaturphase (siehe Abschnitt 6.1), wird auch über die Art der Ladungsordnung bis heute intensiv diskutiert. Ein Teil der unterschiedlichen Standpunkte, die sich im Laufe dieser Diskussion ergeben haben, sind sicherlich darauf zurückzuführen, dass die Eigenschaften des Verwey-Übergangs sehr stark von der exakten Stöchiometrie der untersuchten Probe abhängen. So konnte bereits Verwey selbst eine deutliche Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom Sauerstoffgehalt der Probe feststellen [119, 135]. Für einen umfassenderen Überblick über die bisherigen Ergebnisse zum Verwey-Übergang sei an dieser Stelle auf [136] und [137] verwiesen.

6.3 Relaxorferroelektrizität in Magnetit?

Ein Großteil der Arbeiten zu Magnetit befasst sich mit dessen magnetischen sowie strukturellen Eigenschaften und dem Verwey-Übergang. Daneben wurde im Laufe der vergangenen 35 Jahre auch wiederholt von Beobachtungen eines magnetoelektrischen Effekts und ferroelektrischer Polarisation berichtet [121–128]. Da dadurch ein Teil der kontrovers diskutierten Kristallsymmetrien ausgeschlossen werden könnte, wurde jedoch häufig lediglich versucht daraus auf die nach wie vor unklare Symmetrie unterhalb der Verwey-Temperatur T_V zu schließen. Im Zuge des zuletzt stark gestiegenen Interesses an Verbindungen mit multiferroischen Eigenschaften rückten diese Arbeiten wieder in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses. Schließlich würde Magnetit durch die Existenz einer ferroelektrischen Polarisation zum ersten bekannten Multiferroikum.

Nachdem in den vergangenen Jahren eine Vielzahl verschiedener multiferroischer Verbindungen experimentell gefunden wurde, begann man auch damit, Modelle für die mikroskopischen Mechanismen, welche die polare und die magnetische Ordnung in Einklang bringen, zu entwickeln (siehe hierzu auch Abschnitt 2.4). Dabei wurde auch ein Modell vorgeschlagen [53], welches das multiferroische Verhalten von Systemen wie $(\text{PrCa})\text{MnO}_3$ [138] oder LuFe_2O_4 [139] auf deren Ladungsordnung zurückführt. Mittlerweile wird dieser Mechanismus für multiferroisches Verhalten durch Ladungsordnung auch für den Fall von Magnetit diskutiert [54, 140]. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich durch die Struktur und die Form der Ladungsordnung, wie sie in [132, 133] vorgeschlagen wird, einerseits eine gitterplatzbezogene Ladungsordnung ergibt. Andererseits sind in der Struktur aber auch unterschiedlich lange Bindungen zwischen den einzelnen Eisenionen vorhanden. Dadurch entstünde entlang der kubischen [110]-Richtung die in Abschnitt 2.4.2 besprochene Kombination aus gitterplatz- und bindungsbezogener Ladungsordnung. Dies ist in Abbildung 6.2 anhand des Pyrochlogitters der Oktaederplätze in Magnetit skizziert. Eine Simulation der elektronischen Struktur verschiedener Kristallsymmetrien deutet darauf hin, dass die ferroelektrische Polarisation von einer nicht

zentrosymmetrischen Ladungsordnung induziert wird [141]. Experimentelle Ergebnisse an epitaktischen Magnetitfilmen scheinen dies zu bestätigen [142].

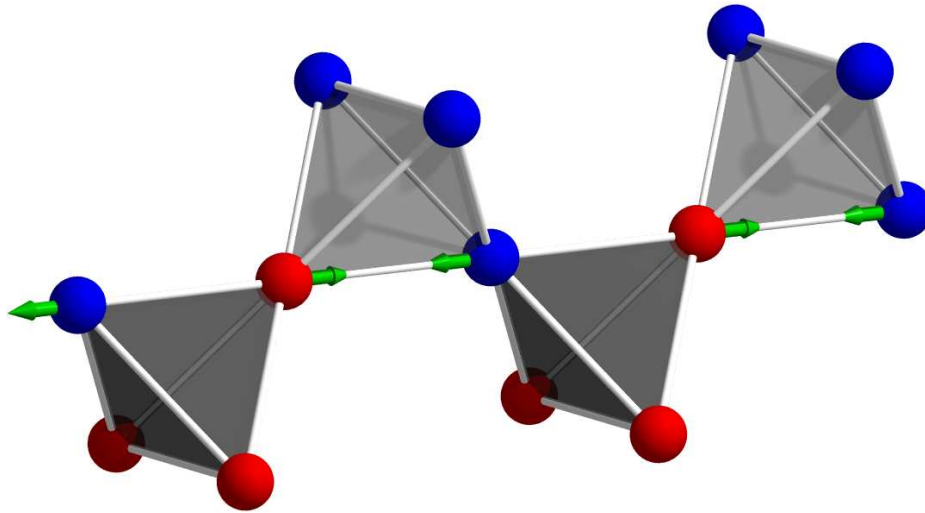


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung eines Struktur- bzw. Ladungsordnungsmodells als mögliche Erklärung für Ferroelektrizität in Magnetit (nach [54]). Durch die eckenverknüpften Tetraeder der Pyrochlorstruktur, welche von den Oktaederplätzen gebildet wird, ergeben sich entlang der [110]-Richtung Ketten von Eisenionen. Dabei wechseln sich Fe²⁺ (rot) und Fe³⁺ (blau), sowie kurze und lange Fe-Fe-Bindungen ab. Die grünen Pfeile deuten die Verschiebungen der Ionen an.

Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Existenz einer ferroelektrischen Phase in Magnetit aus experimenteller Sicht nicht als endgültig gesichert gelten kann. Einerseits bleibt zu klären, ob die Struktur der Tieftemperaturphase, welche möglicherweise zentrosymmetrisch monoklin ist [132, 133], überhaupt eine ferroelektrische Polarisation erlaubt. Andererseits weichen die veröffentlichten ferroelektrischen Hysteresekurven stark von denen kanonischer Ferroelektrika ab [127, 128, 142]. Um die intrinsischen dielektrischen Eigenschaften sowie das Auftreten von Ferroelektrizität zu klären, wurde daher für die vorliegende Arbeit eine umfassende Charakterisierung von Magnetit mittels dielektrischer Spektroskopie vorgenommen.

Bei der untersuchten Magnetitprobe handelte es sich um ein Stück (etwa $2 \times 4 \times 0,4 \text{ mm}^3$) eines größeren Einkristalls. Dieser Kristall wurde mittels eines Zonenschmelzverfahrens aus $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hergestellt (Details hierzu finden sich in [143]). Wie im vorigen Abschnitt bereits angedeutet, spiegelt sich die Qualität einer Magnetitprobe deutlich in der Ausprägung des Verwey-Übergangs wider. Abweichungen von der idealen Sauerstoffstöchiometrie führen zu einer Erniedrigung von T_V , wobei gleichzeitig der Übergang breiter

wird und der Betrag der Leitfähigkeitsänderung am Metall-Isolator-Übergang abnimmt [144]. Die Gleichstromleitfähigkeit der vorliegenden Probe aus einer Messung mit Kontakten in Vierpunktgeometrie ist in Abbildung 6.3 gezeigt. Die Probe zeigt einen klar definierten Verwey-Übergang bei $T_V = 122$ K. Die Leitfähigkeit fällt bei Unterschreiten von T_V um zwei Größenordnungen. Beides zusammen lässt auf einen Kristall mit exakter Sauerstoffstöchiometrie schließen.

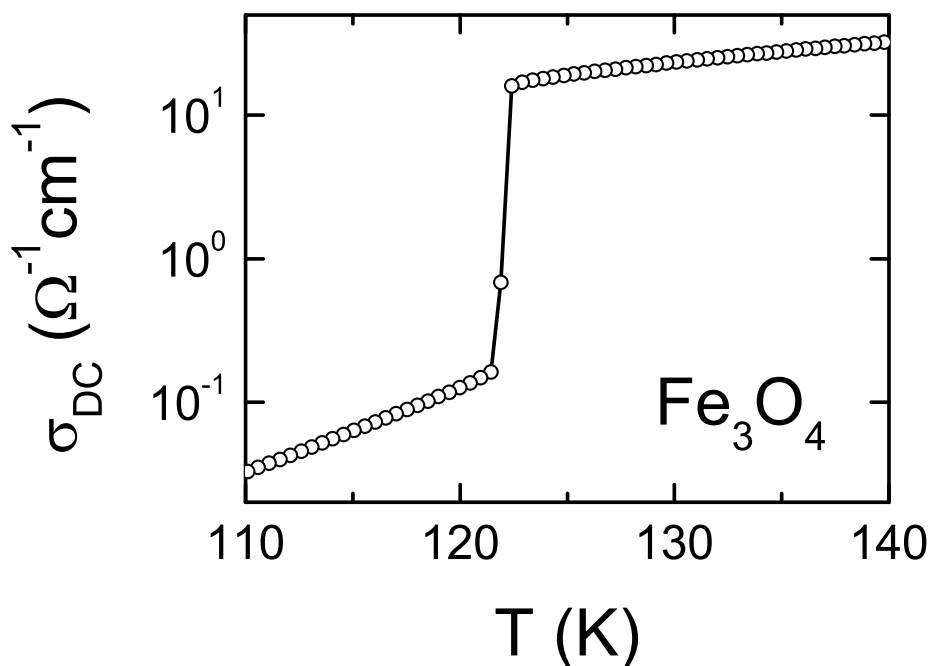


Abbildung 6.3: Gleichstromleitfähigkeit von einkristallinem Fe_3O_4 im Bereich des Verwey-Übergangs, gemessen mit Kontakten in Vierpunktgeometrie während des Abkühlens. Die Übergangstemperatur liegt bei $T_V = 122$ K.

Im Zusammenhang mit der Beobachtung einer ferroelektrischen Polarisierung bei tiefen Temperaturen wurde ein weiterer struktureller Übergang zu einer triklinen Struktur bei etwa 38 K vermutet [131, 146]. Eine Messung der spezifischen Wärme von Magnetit im Temperaturbereich von 2 K bis 300 K (Abbildung 6.4) lässt jedoch keine Hinweise darauf erkennen. Der einzige zu beobachtende Phasenübergang in diesem Temperaturintervall ist der Verwey-Übergang. Wie nach den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessung bereits erwartet, tritt dieser als sehr scharfes Maximum bei $T_V = 122,3$ K auf. Der Peak ist auf

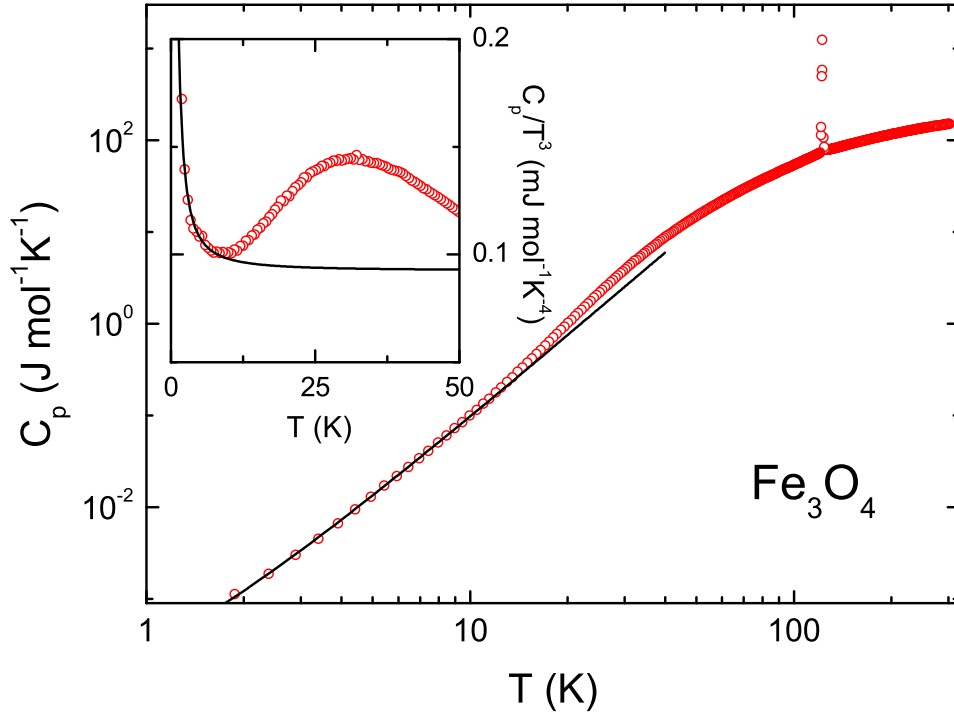


Abbildung 6.4: Spezifische Wärme von Magnetit als Funktion der Temperatur auf einer doppellogarithmischen Skala. Der Einschub zeigt die spezifische Wärme als C_p/T^3 gegen die Temperatur. Die durchgezogenen Linien entsprechen einem Fit mit $C_p = aT^{3/2} + bT^3$, wobei $a = 0,172 \text{ mJ}/(\text{mol K}^{5/2})$ und $b = 9,25 \times 10^{-5} \text{ mJ}/(\text{mol K}^4)$ sind [145].

halber Höhe lediglich etwa 0,8 K breit, erreicht jedoch Werte von über 1200 J/(mol K). Die Entropie ist mit 8,9 J/(mol K) erheblich größer als entsprechende Werte aus der Literatur [147]. Dies dient wiederum als Hinweis auf einen Kristall von guter Qualität. Bei einer eingehenderen Betrachtung offenbart die $C_p(T)$ -Kurve einen ungewöhnlichen Verlauf bei tiefsten Temperaturen. Es zeigt sich, dass der Anstieg unterhalb von etwa 10 K schwächer ausfällt, als das T^3 -Gesetz, welches man für einen harmonischen Festkörper erwartet. Zwischen 10 K und 30 K ist der beobachtete Anstieg jedoch offenbar stärker. In einer Darstellung von C_p/T^3 als Funktion der Temperatur, wie sie in dem Einschub in Abbildung 6.4 gezeigt ist, wird dies besonders deutlich. Der rein phononische T^3 -Beitrag sollte hier einen konstanten Verlauf ergeben, was allerdings nicht beobachtet wird. Die Abweichungen bei tiefen Temperaturen lassen sich auf Beiträge von Magnonen zurückführen, welche einem $T^{3/2}$ -Gesetz folgen und so zu einem schwächeren Anstieg als T^3

führen. Tatsächlich lässt sich der Tieftemperaturbereich gut mit einer Summe von phononischen und magnonischen Beiträgen als $C_p = aT^{3/2} + bT^3$ beschreiben (durchgezogene Linien in Abbildung 6.4) [145]. Die Auftragung im Einschub lässt nun auch deutlich einen zusätzlichen Beitrag zur spezifischen Wärme erkennen, der seinen Höchstwert bei etwa 30 K erreicht. Dieses breite Maximum ähnelt der typischen Signatur eines ungeordneten Festkörpers oder Glases in der spezifischen Wärme. In derartigen Systemen tritt bei tiefen Temperaturen ebenfalls ein Zusatzbeitrag zur spezifischen Wärme auf. Es kann daher vermutet werden, dass in Magnetit auch bei tiefen Temperaturen noch ein erhebliches Maß an Unordnung vorhanden ist.

Weitere Hinweise in dieser Richtung liefert die dielektrische Spektroskopie. In Abbildung 6.5 sind die Realteile der dielektrischen Konstante ϵ (oberer Teil der Abbildung) sowie der Leitfähigkeit σ (unterer Teil der Abbildung) als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Frequenzen im Bereich von 10 mHz bis 3 GHz gezeigt. In beiden Fällen wird der Verwey-Übergang bei $T_V = 122$ K von deutlichen Anomalien gekennzeichnet. Diesen überlagert findet man die typische Signatur einer dielektrischen Relaxation (vgl. Abschnitt 2.1.3). ϵ' fällt über eine Stufe von einem oberen Plateau $\epsilon_s \approx 3000$ auf ein unteres Plateau $\epsilon_\infty \approx 60$ ab. Am Wendepunkt dieser Stufe im Realteil ϵ' der komplexen Dielektrizitätskonstante, zeigt σ' , das über Gleichung 2.21 mit dem Imaginärteil ϵ'' verknüpft ist, ein Maximum bzw. eine Schulter. Bei einer Messfrequenz von 1 MHz liegt dieses Maximum beispielsweise bei etwa 75 K. Weiterhin fällt auf, dass sich die statische dielektrische Konstante ϵ_s dieser Relaxation im Niederfrequenzbereich (hier bis 117 kHz) von der im Hochfrequenzbereich (hier ab 1 MHz) unterscheidet. Tatsächlich zeigt sich häufig, dass so hohe Werte für ϵ_s , wie sie hier vorliegen, auf Kontakteffekte zurückzuführen sind [32]. Da zwischen den jeweiligen Hoch- bzw. Niederfrequenzmessungen die Probenkontakte erneuert wurden, ist der Unterschied in der statischen dielektrischen Konstante bereits ein deutlicher Hinweis auf den extrinsischen Ursprung der beobachteten Relaxation. Der Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit im unteren Teil von Abbildung 6.5 (rote Linie) bestätigt dies. Die Kurve deckt sich mit den AC-Messungen, wo diese vom intrinsischen Probenverhalten dominiert werden. Im kontaktdominierten Bereich (beispielsweise oberhalb von 75 K bei einer Frequenz von 1 MHz) weicht sie dagegen deutlich von den AC-Kurven ab. Oberhalb des Verwey-Übergangs wird eine Interpretation der Ergebnisse durch den beträchtlichen Anstieg der Leitfähigkeit stark erschwert, da sich dadurch einerseits die extrinsischen Kontaktbeiträge ändern und andererseits zusätzliche Effekte durch die Induktivität der Probe sowie den Skineffekt auftreten. Bei Temperaturen unterhalb von 40 K und Frequenzen von 16 Hz und kleiner zeigt $\epsilon'(T)$ ein breites Maximum mit einer markanten Frequenzabhängigkeit. Dieser Bereich ist in Abbildung 6.6 detaillierter dargestellt.

Es zeigt sich, dass der Peak mit abnehmender Frequenz an Höhe gewinnt, sich gleichzeitig aber auch zu tieferen Temperaturen verschiebt. Dabei bilden die Hochtemperaturflanken der einzelnen Peaks eine einhüllende Kurve (gestrichelte Linie in Abbildung 6.6).

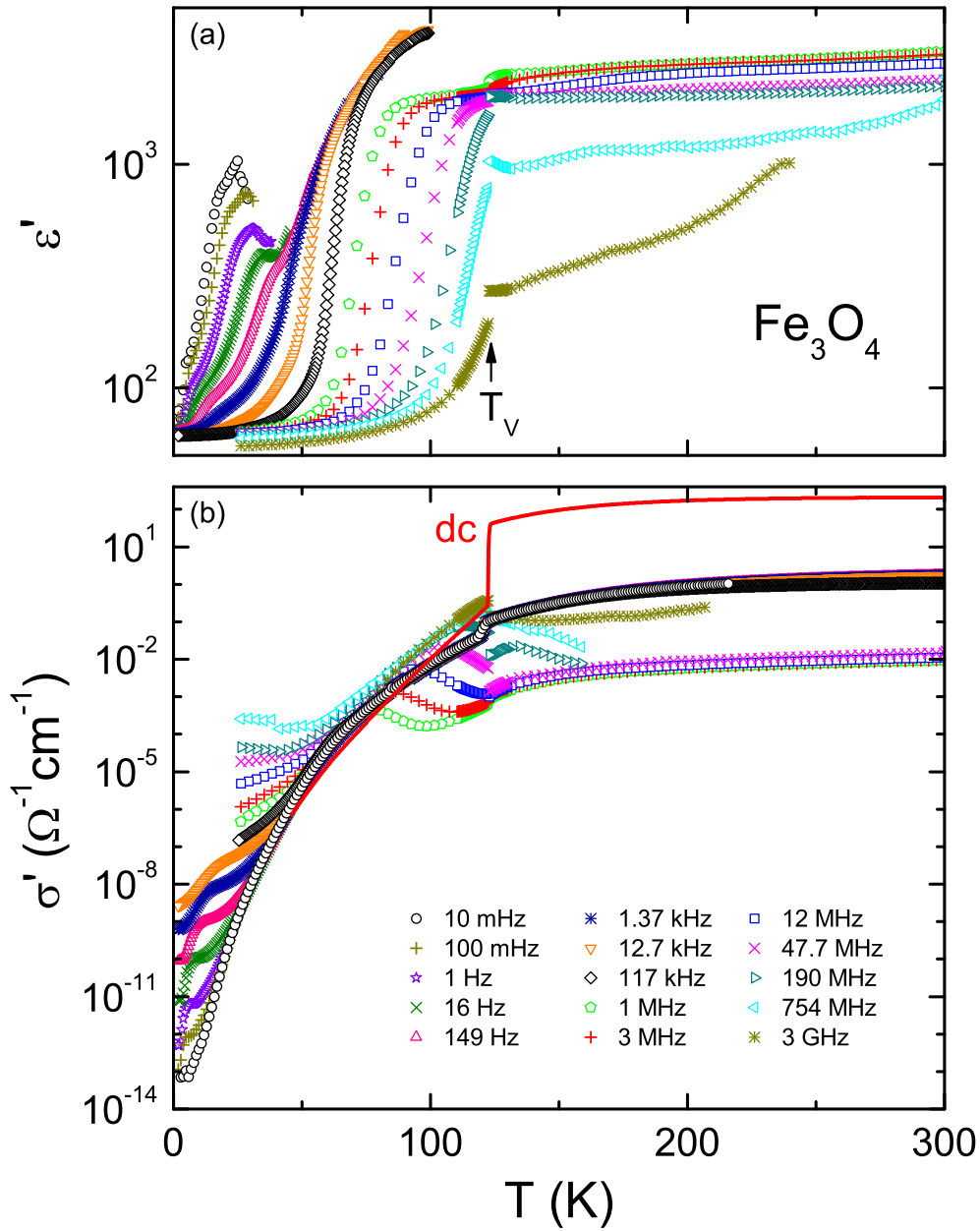


Abbildung 6.5: Realteil der dielektrischen Konstante ϵ' (a) sowie der Leitfähigkeit σ' (b), jeweils in Abhängigkeit von der Temperatur, bei verschiedenen Frequenzen. Die durchgezogene Linie in (b) stellt die Gleichstromleitfähigkeit dar (vgl. Abbildung 6.3).

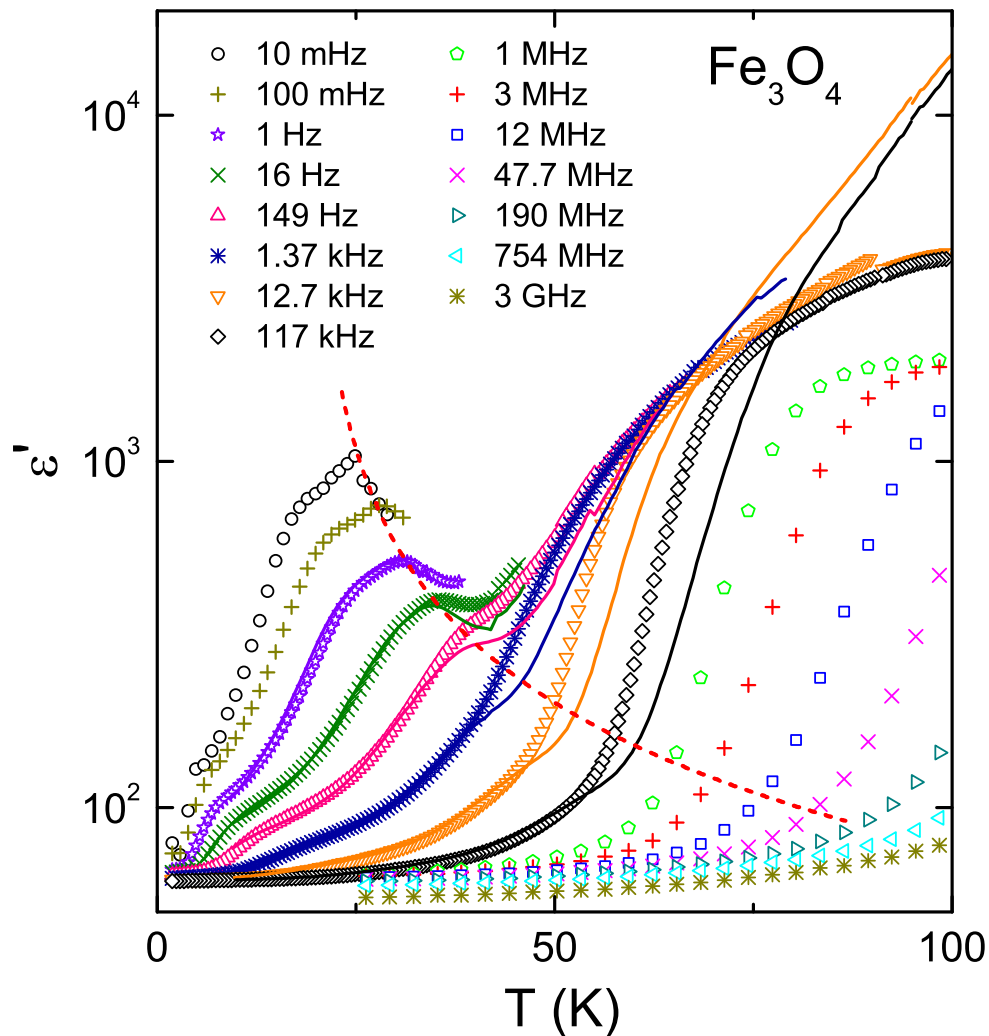


Abbildung 6.6: Temperaturabhängigkeit des Realteils $\epsilon'(T)$ der komplexen dielektrischen Konstante von Magnetit bei verschiedenen Frequenzen. Gezeigt sind Messungen mit Kontakten aus Leitsilber (Symbole) sowie aus gesputtertem Gold (durchgezogene Linien). Die gestrichelte Linie verdeutlicht den temperaturabhängigen Verlauf von ϵ_s . Dieser Linie liegt ein Curie-Weiß-Gesetz mit $\Theta = 19$ K zugrunde [145].

Diese wurde mit einem Curie-Weiß-Gesetz ($C/T - \Theta$) berechnet und beschreibt einen Anstieg der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ_s mit sinkender Temperatur. Ein derartiges Verhalten ist typisch für ein Relaxorferroelektrikum, welches einen diffusen Phasenübergang und das Ausfrieren kurzreichweitiger ferroelektrischer Ordnung zeigt [39] (siehe hierzu auch Abschnitt 2.3.2). Daneben ist bei noch tieferen Temperaturen eine weitere Relaxationsstufe zu erkennen (Wendepunkt bei 149 Hz etwa bei 10 K). Deren Ursache bleibt jedoch unklar.

Es gilt nun zu klären, welche der drei beobachteten Relaxationsprozesse intrinsischen Ursprungs sind und welche nicht. Einen ersten Hinweis auf die extrinsische Natur der größten Relaxation lieferte bereits der signifikante Einfluss veränderter Kontakte (siehe oben). Um auch über die Relaxationen, die nur bei tiefen Frequenzen zu beobachten sind, etwas aussagen zu können, wurden die Leitsilberkontakte mit Kontakten aus gesputtertem Gold ersetzt und die Niederfrequenzmessungen wiederholt (vgl. Abschnitt 3.1.2). Tatsächlich zeigt sich dabei, dass sowohl die Höhe als auch die Lage der großen Relaxationsstufe von der Änderung der Kontakte beeinflusst wird. Im Bereich des Relaxormaximums und der Tieftemperaturrelaxation decken sich die beiden Messungen dagegen. Weiterhin ist die relaxorartige Relaxation konsistent mit der in [148–150] gefundenen, obwohl die Messungen im mHz-Bereich in der vorliegenden Arbeit eine deutlich schwächere Temperaturabhängigkeit der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ_s offenbaren, als in [149, 150] vermutet. All dies kann als klarer Beleg für den intrinsischen Ursprung der Relaxationsdynamik unterhalb von 50 K aufgefasst werden [145].

Charakteristisches Merkmal ferroelektrischer Substanzen ist ein hysteretisches Verhalten der ferroelektrischen Polarisierung als Funktion des angelegten elektrischen Feldes. Auch in Relaxorferroelektrika sind ausgeprägte Hystereseschleifen zu beobachten [39]. Ausgehend von den Ergebnissen der dielektrischen Spektroskopie (Abbildung 6.6) kann angenommen werden, dass Polarisationsmessungen bei tiefen Temperaturen und ausreichend hoher Frequenz das intrinsische Verhalten von Magnetit erfassen können. In Abbildung 6.7 sind die Hysteresekurven des untersuchten Magnetiteinkristalls für verschiedene Temperaturen bei einer Messfrequenz von 513 Hz dargestellt. Bei 5,6 K zeigt sich eine ausgeprägte ferroelektrische Hysterese. Die beobachtete ferroelektrische Polarisierung ist mit ungefähr $0,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ von ähnlicher Größe wie in multiferroischem TbMnO_3 [12] und etwa eine Größenordnung kleiner als in typischen Ferroelektrika bei Raumtemperatur. Gleichzeitig ist der gefundene Wert damit aber auch um einen Faktor 10 kleiner als die für dünne Filme veröffentlichten Werte [142]. Dieser signifikante Unterschied ist möglicherweise auf Verspannungseffekte in den dünnen Filmen zurückzuführen. In einem typischen Relaxorferroelektrikum geht das Hystereseverhalten mit steigender Temperatur zurück. Die von der Hysteresekurve eingeschlossene Fläche wird immer kleiner, so dass schließlich nur noch ein nichtlineares Verhalten zu beobachten ist [39]. Die vorliegenden Ergebnisse lassen diesen Effekt jedoch nicht erkennen. Stattdessen zeigt sich, dass die Sättigung, welche bei 5,6 K noch deutlich ausgeprägt ist, bei 15 K bereits merk-

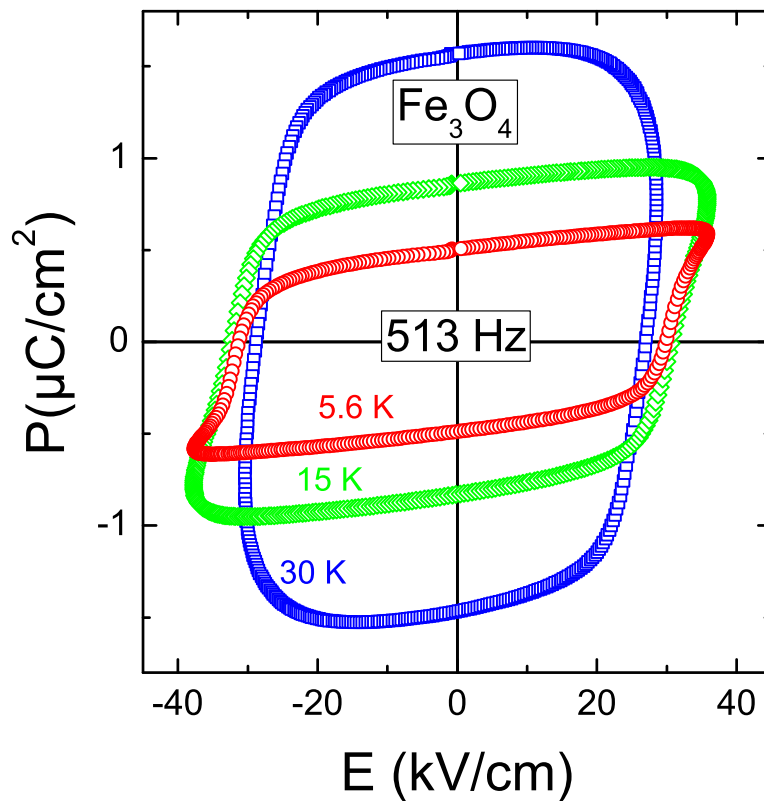


Abbildung 6.7: Ferroelektrische Polarisation P von Magnetit in Abhängigkeit des externen elektrischen Feldes E bei einer Frequenz von 513 Hz für verschiedene Temperaturen [145].

lich ausgeschmiert ist. Bei 30 K wird schließlich keine Sättigung mehr erreicht. Zusätzlich verdoppelt sich die Polarisation von 5,6 K bis 30 K. Dass die relaxortypische Verschmälerung der Hysteresekurve nicht gefunden wird, liegt einerseits an der steigenden Probenleitfähigkeit (siehe Abbildung 6.5, $\sigma'(T)$ bei 149 Hz und 1,37 kHz). Andererseits nehmen hier bereits die Beiträge der Probenkontakte zu. Die Anteile der einzelnen Prozesse zu separieren ist jedoch nicht möglich.

Um die beobachteten Relaxationsprozesse im Detail analysieren zu können, werden im Folgenden die Realteile der komplexen dielektrischen Konstante bzw. der komplexen Leitfähigkeit jeweils als Funktion der Frequenz betrachtet. Diese sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Die gezeigten Messungen, welche sich auf einen Temperaturbereich unterhalb des Verwey-Übergangs beschränken, stellen dabei eine Kombination von Nieder-

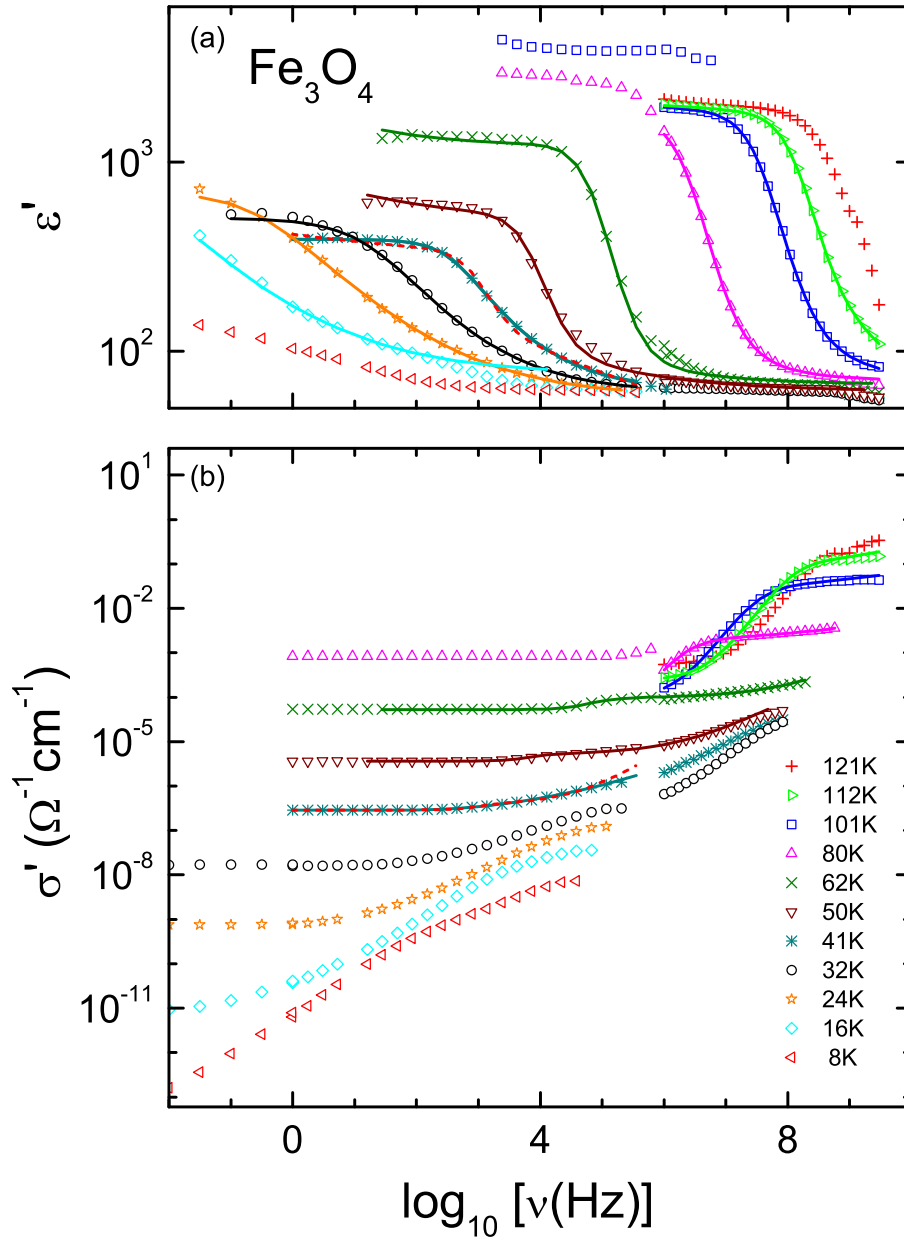


Abbildung 6.8: Realteil der dielektrischen Konstante ϵ' (a) sowie der Leitfähigkeit σ' (b), jeweils in Abhängigkeit von der Frequenz, bei verschiedenen Temperaturen unterhalb des Verwey-Übergangs. Die durchgezogenen Linien stellen Fits mit der Havriliak-Negami-Funktion ($T \leq 41 \text{ K}$) bzw. dem Ersatzschaltbild aus Abbildung 2.8 ($T > 41 \text{ K}$) dar. Für 41 K ist zum Vergleich das Ergebnis eines Fits mit dem Ersatzschaltbild gezeigt (gestrichelte Linie, siehe Text).

frequenz- (10 mHz - 1 MHz) und Hochfrequenzmessungen (1 MHz - 3 GHz) dar. Auffällig ist auch hier zunächst der Unterschied zwischen den beiden Frequenzbereichen, wie er bereits in der temperaturabhängigen Darstellung (Abbildung 6.5) zu beobachten ist (siehe beispielsweise bei 80 K in σ' oder bei 101 K in ϵ'). Im Temperaturbereich nahe des Verwey-Übergangs wird $\epsilon'(\nu)$ in erster Linie von der bereits angesprochenen Kontaktrelaxation bestimmt. Um hier die Kontaktbeiträge beschreiben zu können, wurden die Daten mit dem Ersatzschaltbild aus Abbildung 2.8 angepasst. Dieses Ersatzschaltbild stellt die Anordnung aus Probe und Kontakten als eine Reihenschaltung von zwei RC-Gliedern dar, wobei das RC-Glied für die eigentliche Probe noch zusätzlich einen frequenzabhängigen Widerstand enthält. Dieses Modell ist zunächst imstande, die gemessenen Daten passend zu beschreiben. Geht man jedoch zu tieferen Temperaturen, so zeigt sich, dass der Beitrag der Kontaktrelaxation sukzessive abnimmt. Folglich ist eine genaue Anpassung der Daten mit obigem Ersatzschaltbild nicht mehr möglich. Dies wird in Abbildung 6.8 durch die gestrichelte Linie für 41 K verdeutlicht, welche bereits deutlich von den gemessenen Daten abweicht. Wie oben bereits diskutiert (Abbildung 6.6) ist dies genau der Temperaturbereich, bei dem das intrinsische Relaxormaximum auftritt. Für 41 K und tiefere Temperaturen wurden die Daten daher mit der Havriliak-Negami-Funktion (Gleichung 2.14) angepasst. Diese Formel wird häufig zur Beschreibung intrinsischer Relaxationsprozesse mit asymmetrisch verbreiterten Peaks verwendet.

Die Ergebnisse für den als intrinsisch angesehenen Temperaturbereich sind in Abbildung 6.9 ausführlicher dargestellt. In Teil (a) der Abbildung ist zu sehen, dass ϵ_s , der obere Plateauwert der Relaxation, unterhalb von 41 K mit abnehmender Temperatur steigt. Dies entspricht dem bereits in der temperaturabhängigen Darstellung beobachteten Relaxorpeak mit einem Maximum bei etwa 25 K. Da der Niederfrequenzbereich bei der Leitfähigkeit $\sigma'(\nu)$ und dem Imaginärteil der komplexen dielektrischen Konstante $\epsilon''(\nu)$ von der Gleichstromleitfähigkeit dominiert wird, ist dieser Relaxationsprozess im Imaginärteil nicht erkennbar (siehe Abbildung 6.8 (b)). Um die Relaxation dennoch auswerten zu können, wurden die $\sigma'(\nu)$ -Daten zunächst um einen konstanten σ_{dc} -Beitrag korrigiert. Anschließend wurde aus den korrigierten Daten $\epsilon''(\nu)$ berechnet. Die auf diese Weise erlangten Kurven sind in Teil (b) von Abbildung 6.9 gezeigt. Die Daten offenbaren nun die typischen Merkmale eines Relaxationsprozesses. Der Realteil $\epsilon'(\nu)$ zeigt einen stufenartigen Abfall, während im Imaginärteil $\epsilon''(\nu)$ bei gleicher Frequenz ein Maximum auftritt. Mit abnehmender Temperatur verschieben sich sowohl Stufe als auch Maximum zu niedrigeren Frequenzen und belegen so das Einfrieren der polaren Freiheitsgrade. Weiterhin sind die Maxima erkennbar breiter als man dies für eine reine Debye-Relaxation erwartet (vgl. Abschnitt 2.1.3). Dies gilt als typisches Merkmal glasartigen Verhaltens und wird für gewöhnlich mit einer Verteilung der Relaxationszeiten durch Unordnung im System erklärt [151]. Man beobachtet bei 24 K und tieferen Temperaturen eine zusätzliche Schulter in $\epsilon''(\nu)$ im Bereich von etwa 1 kHz, was auf eine weitere, jedoch kleinere Relaxation hinweist. Entsprechend setzt sich auch die relativ breite Relaxationsstufe im Realteil aus den

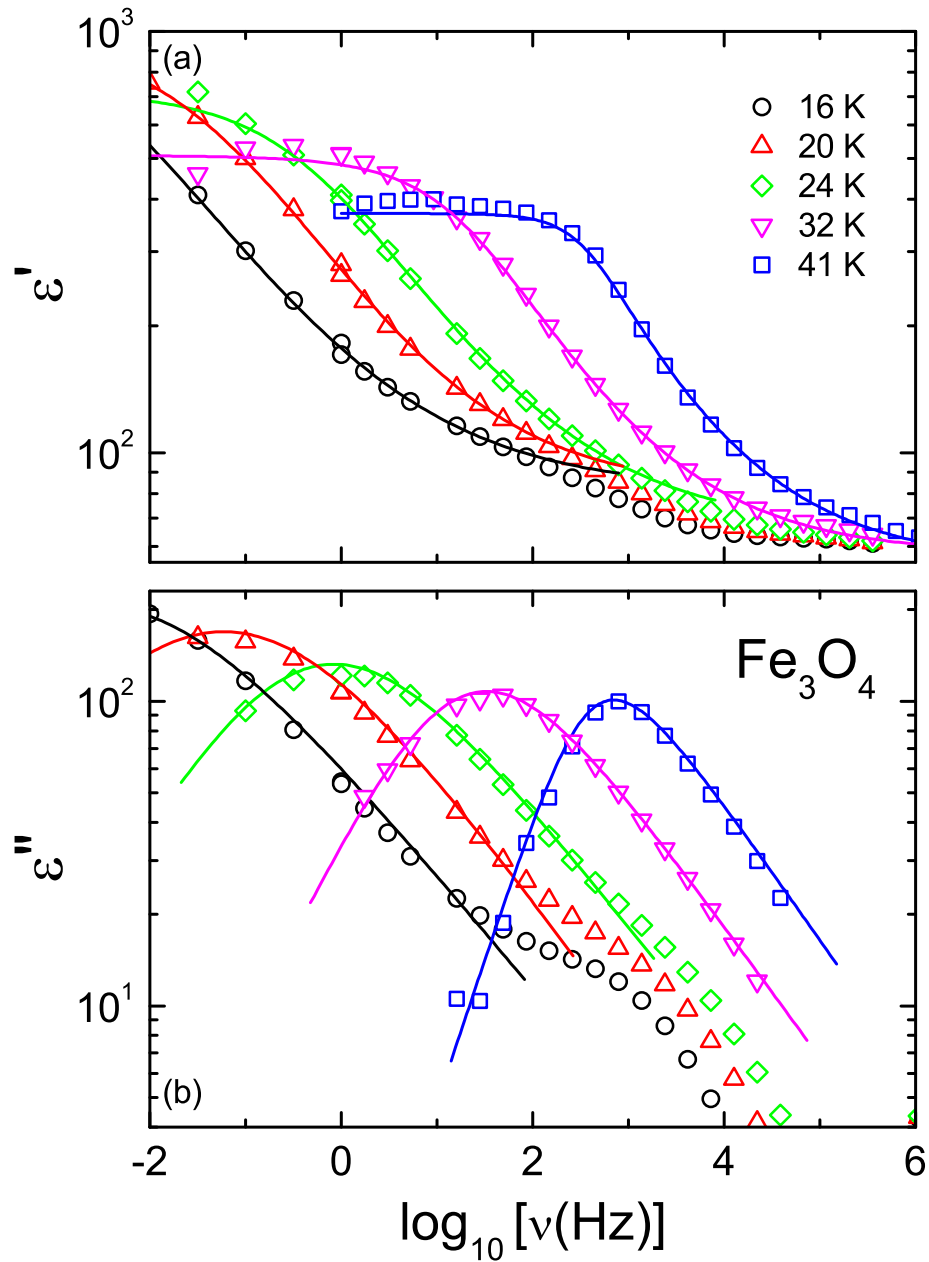


Abbildung 6.9: Frequenzabhängigkeit von Real- (a) und Imaginärteil (b) der komplexen dielektrischen Konstante von Magnetit bei tiefen Temperaturen. Die gezeigten Daten für den Imaginärteil sind um die Beiträge der Gleichstromleitfähigkeit korrigiert. Die Linien zeigen Fits mit der Havriliak-Negami-Funktion [145].

Beiträgen zweier unterschiedlicher Relaxationsprozesse zusammen. Dabei geht der höhere Peak auf das Relaxorverhalten zurück. Die zusätzliche Schulter wird dagegen von der bereits in der temperaturabhängigen Darstellung beobachteten Tieftemperaturrelaxation hervorgerufen.

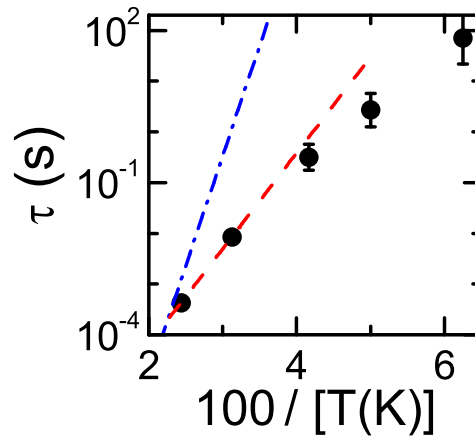


Abbildung 6.10: Relaxationszeiten τ als Funktion der Temperatur, wie sie sich aus den Fits in Abbildung 6.9 ergeben, in Arrhenius-Auftragung. Die Linien zeigen Arrhenius-Gesetze, wie sie im Text beschrieben sind [145].

Wie oben bereits angedeutet, erfolgte zur Untersuchung der Relaxationsdynamik eine Anpassung der Daten mit der Havriliak-Negami-Formel (Gleichung 2.14). Wie Abbildung 6.9 entnommen werden kann, lässt sich damit eine gute Beschreibung des Relaxationsprozesses erzielen. Die Tieftemperaturrelaxation wird hier jedoch nicht erfasst, so dass es dort zu deutlichen Abweichungen kommt. Die Relaxationszeiten, die sich aus den Fits ergeben, sind in Abbildung 6.10 graphisch dargestellt. Thermisch aktiviertes Arrhenius-Verhalten ($\tau = \tau_0 \exp[E/(k_B T)]$) würde in der gewählten Auftragung eine gerade Linie ergeben. Tatsächlich weichen die ermittelten Relaxationszeiten deutlich davon ab. Eine lineare Extrapolation der Hochtemperaturdaten in Richtung $1/T = 0$ (gestrichelte Linie in Abbildung 6.10) liefert eine Anklopfrequenz von $\nu_0 = 1/(2\pi\tau_0)$ von etwa 15 MHz. Dieser Wert erscheint unvernünftig niedrig. Zum Vergleich zeigt die Abbildung auch eine Gerade mit einer realistischeren Anklopfrequenz von 5 THz (strichpunktier-te Linie in Abbildung 6.10). Dadurch wird unterstrichen, dass das Relaxationsverhalten hier nicht über den gesamten Temperaturbereich thermisch aktiviert ist. Allerdings zeigt sich auch kein Vogel-Fulcher-Tammann-Verhalten, wie in anderen Relaxorferroelektri-ka beobachtet (siehe Gleichung 2.18 sowie Abschnitt 2.3.2) [38, 41]. Tatsächlich wird die

Temperaturabhängigkeit der Relaxationsdynamik in Magnetit mit abnehmender Temperatur nach und nach schwächer. Dies ist auf einen Übergang von thermisch aktiviertem Verhalten zu Tunnelprozessen zurückzuführen. Die Tunnelwahrscheinlichkeit und damit die Relaxationsdynamik hängt bei reinem Tunnelverhalten nicht mehr von der Temperatur ab, sondern wird nur noch von der Masse des relaxierenden Teilchens, sowie Breite und Höhe der zu durchtunnelnden Barriere bestimmt. Es zeigt sich, dass diese Tunnelprozesse mit einer Relaxationszeit $\tau > 100$ s ablaufen, was für das Tunneln einzelner Elektronen sehr langsam erscheint [145].

6.4 Kurzreichweitige Ladungsordnung in Magnetit

Die Ergebnisse aus dielektrischer Spektroskopie und Polarisationsmessungen, die für die vorliegende Arbeit vorgenommen wurden, lassen relaxorferroelektrisches Verhalten in Magnetit erkennen. Gleichzeitig existiert eine ausgeprägte ferroelektrische Hysterese. Das System zeigt zudem ein kontinuierliches Einfrieren der polaren Freiheitsgrade. Dabei wird die Relaxationsdynamik bei tiefen Temperaturen hauptsächlich von temperaturunabhängigen Tunnelprozessen bestimmt. Die vorliegenden Ergebnisse ermöglichen damit die Beantwortung zweier lange diskutierter Fragestellungen. Zum einen konnte die Existenz einer ferroelektrischen Phase in Magnetit nachgewiesen werden. Es handelt sich bei Magnetit jedoch offenbar nicht um ein kanonisches Ferroelektrikum, sondern um ein Relaxorferroelektrikum. Daraus wiederum ergibt sich die zweite wesentliche Erkenntnis. In einem Relaxorferroelektrikum hat die ferroelektrische Ordnung einen clusterartigen, kurzreichweitigen Charakter. Dies löst den scheinbaren Widerspruch zwischen einer ferroelektrischen Phase und einer zentrosymmetrischen Struktur in Magnetit [132, 133]. Da bei Relaxorferroelektrizität die Inversionssymmetrie lediglich lokal gebrochen wird, kann eine monokline Kristallsymmetrie beibehalten werden. Darüber hinaus ist dies auch für die Ladungsordnung in Magnetit relevant. Die enge Beziehung zwischen Ladungsordnung und ferroelektrischer Polarisation [53, 54, 140] legt den Schluss nahe, dass auch die Ladungsordnung in Magnetit von kurzreichweitischer Natur sein müsste. Ihre Dynamik friert bei tiefen Temperaturen ein, ohne jedoch einen langreichweitig geordneten Zustand zu erreichen. Vielmehr bildet sich ein sehr langsam fluktuierender, glasartiger Zustand mit einer Relaxationszeit $\tau > 100$ s. In diesem Zustand, eine Art „Ladungsglas“, sind schließlich quantenmechanische Tunnelprozesse maßgeblich. Anschaulich bedeutet dies, dass sich die Ladungsträger hier auf einer extrem langsamen Zeitskala umordnen. Dies ist insofern bemerkenswert, als es sich hier um Elektronen handelt, die von einem Fe^{2+} -Ion zu einem Fe^{3+} -Ion wandern. Unterstützt wird diese Interpretation als Ladungsglas von den zusätzlichen Beiträgen in der spezifischen Wärme [145].

Kapitel 7

Zusammenfassung

In jüngster Vergangenheit ist die Untersuchung multiferroischer Materialien eines der aktivsten Forschungsgebiete in der Festkörperphysik. Dabei steht insbesondere das grundlegende Verständnis der vielfältigen mikroskopischen Mechanismen, welche multiferroisches Verhalten hervorrufen, im Fokus des wissenschaftlichen Interesses. Für eine mögliche technische Anwendbarkeit multiferroischer Materialien sind zudem Gesichtspunkte wie eine hohe Übergangstemperatur und eine starke Kopplung der beteiligten Ordnungen von besonderer Bedeutung. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit einer Reihe fundamentaler Aspekte multiferroischer Verbindungen. Dazu wurden unterschiedliche multiferroische Systeme mittels dielektrischer Spektroskopie sowie Messungen der ferroelektrischen Polarisation untersucht. Zunächst erwies sich der Spinell LiCuVO_4 als ideales System, um die Gültigkeit von theoretisch abgeleiteten Symmetriebeziehungen zu überprüfen. Dagegen zeigen die perowskitartigen Manganate der Seltenen Erden einen bemerkenswerten dielektrischen Relaxationsprozess. Dessen Dynamik wurde auf Zusammenhänge mit der magnetischen Struktur und damit den multiferroischen Eigenschaften der Seltenen-Erd-Manganate untersucht. Abschließend erfolgte eine Analyse der dielektrischen Eigenschaften des berühmten Ferrimagneten Fe_3O_4 , um die Existenz einer darin erwarteten ferroelektrischen Polarisation experimentell eindeutig nachweisen zu können.

LiCuVO_4 als Modellsystem mit multiferroischer Spiralstruktur

Die Spinellverbindung LiCuVO_4 weist eine quasieindimensionale magnetische Struktur auf. Dabei bilden die magnetischen Momente der Kupferionen eine quantenmechanische $S = 1/2$ -Spinkette entlang der kristallographischen b -Richtung. Konkurrierende magnetische Austauschwechselwirkungen führen zu einer Spinspirale entlang dieser Ketten. Damit stellt LiCuVO_4 ein prototypisches Multiferroikum mit magnetischer Spiralstruktur dar. Für diese Gruppe von Multiferroika wurden verschiedene theoretische Modelle entwickelt [66–68]. Diese sagen eine feste Richtungsbeziehung zwischen der magnetischen Spiralstruktur und der ferroelektrischen Polarisation voraus ($\vec{P} \propto \vec{e} \times \vec{Q}$). Demnach

steht die Polarisierung stets senkrecht auf der Rotationsebene der Spinspirale. Auch in LiCuVO_4 sollte dieser Zusammenhang gelten. Die Spiralebene dieses Systems kann darüber hinaus in relativ kleinen externen Magnetfeldern reorientiert werden [84]. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, die Vorhersagen der Modelle im Experiment zu überprüfen.

Dazu wurde die ferroelektrische Polarisierung eines LiCuVO_4 -Einkristalls sowohl in Abhängigkeit von der Temperatur als auch vom externen Magnetfeld gemessen. Die Messungen erfolgten dabei mit verschiedenen Ausrichtungen von elektrischem und magnetischem Feld. Die temperaturabhängigen Messungen zeigten das Auftreten einer ferroelektrischen Polarisierung unterhalb von $T_N = 2,5$ K. Eine gezielte Neuausrichtung der Rotationsebene der Spinspirale oberhalb eines Feldes von 2,5 T führte zu einer Veränderung der beobachteten Polarisierung. Dabei zeigte sich, dass sich die Polarisierung in LiCuVO_4 tatsächlich entlang der Richtungen ausbildet, die anhand der theoretischen Modelle erwartet wurden. Daneben wurde das in einer theoretischen Arbeit [73] vorhergesagte anisotrope Verhalten der Polarisierung im Experiment hervorragend bestätigt [65].

Die Relaxationsdynamik der Seltenen-Erd-Manganate

Die multiferroischen Eigenschaften der perowskitartigen Seltenen-Erd-Manganate beruhen ähnlich wie bei LiCuVO_4 auf einer magnetischen Spiralstruktur [110]. Für die vorliegende Arbeit wurden die dielektrischen Eigenschaften einer Reihe dieser Manganate untersucht. Dabei handelte es sich einerseits um Systeme mit einer helikalen Spinstruktur im Grundzustand und einer dadurch hervorgerufenen multiferroischen Phase (DyMnO_3 , TbMnO_3 , $\text{Eu}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{MnO}_3$, $\text{Eu}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{Eu}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{MnO}_3$). Andererseits befasst sich die Arbeit auch mit Verbindungen, die im Grundzustand als A-Typ Antiferromagneten vorliegen und somit keine ferroelektrische Polarisierung aufweisen (EuMnO_3 , $\text{Eu}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnO}_3$, GdMnO_3).

In beiden Fällen zeigte sich entlang der kristallographischen c -Richtung ein dielektrischer Relaxationsprozess. Im Niederfrequenzbereich (1 Hz - 10 MHz) findet diese Relaxation im selben Temperaturbereich statt, wie der Übergang zum jeweiligen magnetischen Grundzustand. Eine Analyse der Relaxationsdynamik ließ klar erkennen, dass sich die Beschaffenheit der magnetischen Ordnung im Grundzustand deutlich auf die Dynamik der Relaxation auswirkt. Dabei weisen die nicht ferroelektrischen Systeme eine Beschleunigung der Relaxation auf. Die ferroelektrischen Verbindungen mit Spinspiralstruktur zeigten dagegen eine Verlangsamung der Relaxationsdynamik, wie sie von Ferroelektrika mit Ordnung-Unordnung-Übergang bekannt ist. Dies deutet darauf hin, dass alle untersuchten Manganate zu ferroelektrischer Ordnung neigen. Eine langreichweitige Ordnung der Manganionen in einem Doppelmuldenpotential tritt jedoch nur auf, wenn die magnetische Spiralstruktur diese begünstigt [109].

Magnetit - ein Multiferroikum?

Bei Magnetit (Fe_3O_4) handelt es sich um eine Spinellverbindung, deren magnetische Eigenschaften bereits vor Jahrtausenden entdeckt wurden. Dieses System stellt einen prototypischen Ferrimagneten mit antiparallelen magnetischen Untergittern dar. Im Gegensatz zu den übrigen in dieser Arbeit untersuchten multiferroischen Verbindungen tritt in Magnetit somit keine magnetische Spiralstruktur auf. Allerdings kommen theoretische Überlegungen zu dem Schluss [140], dass die Ladungsordnung, mit der der berühmte Metall-Isolator-Übergang in Magnetit (Verwey-Übergang) erklärt wird, ebenfalls eine ferroelektrische Polarisierung erzeugen könnte. Da sowohl die Beschaffenheit der Ladungsordnung, als auch die Existenz einer Polarisierung in Magnetit seit Jahrzehnten kontrovers diskutiert werden, widmet sich die vorliegende Arbeit einer detaillierten Analyse der dielektrischen Eigenschaften von Magnetit.

Die dielektrische Spektroskopie offenbarte dabei einen Relaxationsprozess, der dem typischen Verhalten eines Relaxorferroelektrikums gleicht. Zusammen mit den Ergebnissen aus Polarisationsmessungen bestätigte dies die Existenz einer Polarisierung in Magnetit. Dass diese Polarisierung von kurzreichweitiger Natur ist, hebt den scheinbaren Widerspruch zwischen der Existenz einer ferroelektrischen Phase und einer zentrosymmetrischen Struktur auf. Magnetit zeigt offensichtlich lokale Polarisierung in Nanoclustern in einer „gemittelt“ zentrosymmetrischen Struktur mit lokalen nicht zentrosymmetrischen Verzerrungen. Der Zusammenhang zwischen Ladungsordnung und Polarisierung deutet zudem darauf hin, dass auch die Ladungsordnung kurzreichweitigen Charakter haben muss. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Dynamik der beteiligten polaren Freiheitsgrade zunehmend verlangsamt und bei tiefen Temperaturen schließlich von quantenmechanischen Tunnelprozessen bestimmt wird. Anstelle von langreichweitiger Ordnung der Ladungen existiert in Magnetit demnach ein langsam fluktuierender glasartiger Zustand in dem sich die Elektronen auf einer sehr langen Zeitskala umordnen [145].

Fazit

Verbindungen mit multiferroischen Phasen zeigen ein breites Spektrum hochinteressanter physikalischer Phänomene. Die Ergebnisse dieser Arbeit verdeutlichen, dass die dielektrische Spektroskopie mit ihren vielseitigen Möglichkeiten geradezu prädestiniert ist, um diese Vielfalt physikalischer Effekte zu untersuchen. So konnten theoretische Vorhersagen am Beispiel LiCuVO_4 bestätigt werden. Weiterhin ließen sich aus der Relaxationsdynamik der Seltenen-Erd-Manganate Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden mikroskopischen Mechanismen ziehen. Schließlich lieferten dielektrische Messungen Antworten auf wesentliche Fragen zu Ferroelektrizität und Ladungsordnung in Magnetit. Die vorliegende Arbeit gewährt Einblick in grundlegende Mechanismen multiferroischen

Verhaltens und zeigt dabei eine Reihe von Ansatzpunkten auf, die auf die Weiterentwicklung des grundlegenden Verständnisses multiferroischer Materialien und ihrer vielversprechenden Eigenschaften hoffen lässt.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Imada, A. Fujimori und Y. Tokura, *Metal-insulator transitions*, Reviews of Modern Physics **70**, 1039 (1998).
- [2] A. P. Ramirez, *Colossal magnetoresistance*, Journal of Physics: Condensed Matter **9**, 8171 (1997).
- [3] A. von Hippel, *Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate*, Reviews of Modern Physics **22**, 221 (1950).
- [4] E. Dagotto, *Correlated electrons in high-temperature superconductors*, Reviews of Modern Physics **66**, 763 (1994).
- [5] Y. Tokura und N. Nagaosa, *Orbital Physics in Transition-Metal Oxides*, Science **288**, 462 (2000).
- [6] J. Hemberger, *Complex interplay of microscopic degrees of freedom in transition-metal oxides* (Habilitationsschrift, Universität Augsburg, 2005).
- [7] M. Fiebig, *Revival of the magnetoelectric effect*, Journal of Physics D: Applied Physics **38**, R123 (2005).
- [8] S.-W. Cheong und M. Mostovoy, *Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity*, Nature Materials **6**, 13 (2007).
- [9] R. Ramesh und N. A. Spaldin, *Multiferroics: progress and prospects in thin films*, Nature Materials **6**, 21 (2007).
- [10] H. Schmid, *Multi-ferroic magnetoelectrics*, Ferroelectrics **162**, 317 (1994).
- [11] I. E. Chupis, *Ferroelectromagnets. Fifty years after discovery*, arXiv:10122024v1 (2010).
- [12] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima und Y. Tokura, *Magnetic control of ferroelectric polarization*, Nature **426**, 55 (2003).
- [13] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenbourg, München, 2005), 14. Auflage.
- [14] P. Debye, *Polar Molecules* (Chemical catalog, New York, 1929).
- [15] P. Debye, *Einige Resultate einer kinetischen Theorie der Isolatoren*, Physikalische Zeitschrift **13**, 97 (1912).

- [16] H. Sillescu, *Heterogeneity at the glass transition: a review*, Journal of Non-Crystalline Solids **243**, 81 (1999).
- [17] S. Havriliak und S. Negami, *A complex plane analysis of alpha-dispersions in some polymer systems*, Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia **14**, 99 (1966).
- [18] S. Havriliak und S. Negami, *A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers*, Polymer **8**, 161 (1967).
- [19] K. S. Cole und R. H. Cole, *Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics*, The Journal of Chemical Physics **9**, 341 (1941).
- [20] D. W. Davidson und R. H. Cole, *Dielectric Relaxation in Glycerine*, The Journal of Chemical Physics **18**, 1417 (1950).
- [21] S. Arrhenius, *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker in Säuren*, Zeitschrift für physikalische Chemie **4**, 226 (1889).
- [22] H. Vogel, *Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten*, Physikalische Zeitschrift **22**, 645 (1921).
- [23] G. S. Fulcher, *Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses*, Journal of the American Ceramic Society **8**, 339 (1925).
- [24] G. Tammann und W. Hesse, *Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **156**, 245 (1926).
- [25] P. W. Anderson, *Absence of Diffusion in Certain Random Lattices*, Physical Review **109**, 1492 (1958).
- [26] N. F. Mott und E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979).
- [27] S. R. Elliott, *A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors*, Advances in Physics **36**, 135 (1987).
- [28] A. K. Jonscher, *Universal dielectric response*, Nature **267**, 673 (1977).
- [29] A. R. Long, *Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors*, Advances in Physics **31**, 553 (1982).
- [30] J. C. Maxwell, *Treatise on Electricity and Magnetism*, Band 1 (Oxford University Press, London, 1873).
- [31] K. W. Wagner, *Zur Theorie der unvollkommenen Dielektrika*, Annalen der Physik **345**, 817 (1913).
- [32] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A. V. Pronin, A. I. Ritus, A. A. Volkov und A. Loidl, *Origin of apparent colossal dielectric constants*, Physical Review B **66**, 052105 (2002).

- [33] M. Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism* (Springer, Berlin, 2008).
- [34] J. B. Goodenough, *An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$* , Journal of Physics and Chemistry of Solids **6**, 287 (1958).
- [35] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond* (Interscience Publishers, New York, 1963).
- [36] R. Waser, U. Böttger und S. Tiedke (Herausgeber), *Polar oxides: Properties, Characterization, and Imaging* (Wiley-VCH, Weinheim, 2005).
- [37] K. H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik* (Springer, Berlin, 1988), 3. Auflage.
- [38] A. Levstik, Z. Kutnjak, C. Filipic und R. Pirc, *Glassy freezing in relaxor ferroelectric lead magnesium niobate*, Physical Review B **57**, 11204 (1998).
- [39] L. E. Cross, *Relaxor ferroelectrics*, Ferroelectrics **76**, 241 (1987).
- [40] G. A. Smolenskii und A. I. Agranovskaya, *Dielectric polarization of a number of complex compounds*, Soviet Physics Solid State **1**, 1429 (1960).
- [41] D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross und M. Wuttig, *Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors*, Journal of Applied Physics **68**, 2916 (1990).
- [42] P. Curie, *Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique*, Journal de Physique **3**, 393 (1894).
- [43] D. N. Astrov, *The magnetoelectric effect in antiferromagnetics*, Soviet Physics JETP-USSR **11**, 708 (1960).
- [44] D. N. Astrov, *Magnetoelectric effect in chromium oxide*, Soviet Physics JETP-USSR **13**, 729 (1961).
- [45] V. J. Folen, G. T. Rado und E. W. Stalder, *Anisotropy of the Magnetoelectric Effect in Cr_2O_3* , Physical Review Letters **6**, 607 (1961).
- [46] G. T. Rado und V. J. Folen, *Observation of the Magnetically Induced Magnetoelectric Effect and Evidence for Antiferromagnetic Domains*, Physical Review Letters **7**, 310 (1961).
- [47] V. E. Wood und A. E. Austin, *Possible Applications for Magnetoelectric Materials*, International Journal of Magnetism **5**, 303 (1974).
- [48] J. Ryu, S. Priya, K. Uchino und H.-E. Kim, *Magnetoelectric Effect in Composites of Magnetostrictive and Piezoelectric Materials*, Journal of Electroceramics **8**, 107 (2002).
- [49] T. H. O'Dell, *Field invariants in a magneto-electric medium*, Philosophical Magazine **8**, 411 (1963).

- [50] W. F. Brown, R. M. Hornreich und S. Shtrikman, *Upper Bound on the Magnetoelectric Susceptibility*, Physical Review **168**, 574 (1968).
- [51] G. A. Smolenskii und I. E. Chupis, *Ferroelectromagnets*, Soviet Physics Uspekhi **25**, 475 (1982).
- [52] N. A. Hill, *Why are there so few magnetic ferroelectrics?*, Journal of Physical Chemistry B **104**, 6694 (2000).
- [53] D. V. Efremov, J. van den Brink und D. I. Khomskii, *Bond- versus site-centred ordering and possible ferroelectricity in manganites*, Nature Materials **3**, 853 (2004).
- [54] J. van den Brink und D. I. Khomskii, *Multiferroicity due to charge ordering*, Journal of Physics: Condensed Matter **20**, 434217 (2008).
- [55] C. Jooss, L. Wu, T. Beetz, R. F. Klie, M. Beleggia, M. A. Schofield, S. Schramm, J. Hoffmann und Y. Zhu, *Polaron melting and ordering as key mechanisms for colossal resistance effects in manganites*, Proceedings of the National Academy of Sciences **104**, 13597 (2007).
- [56] S. Mercone, A. Wahl, A. Pautrat, M. Pollet und C. Simon, *Anomaly in the dielectric response at the charge-orbital-ordering transition of $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$* , Physical Review B **69**, 174433 (2004).
- [57] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig und R. Ramesh, *Epitaxial BiFeO_3 Multiferroic Thin Film Heterostructures*, Science **299**, 1719 (2003).
- [58] J. Lu, A. Günther, F. Schrettle, F. Mayr, S. Krohns, P. Lunkenheimer, A. Pimenov, V. D. Travkin, A. A. Mukhin und A. Loidl, *On the room temperature multiferroic BiFeO_3 : magnetic, dielectric and thermal properties*, European Physical Journal B **75**, 451 (2010).
- [59] N. A. Hill und A. Filippetti, *Why are there any magnetic ferroelectrics?*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **242**, 976 (2002).
- [60] D. J. Singh, *Electronic structure and bond competition in the polar magnet PbVO_3* , Physical Review B **73**, 094102 (2006).
- [61] R. T. Smith, G. D. Achenbach, R. Gerson und W. J. James, *Dielectric properties of solid solutions of BiFeO_3 with $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ at high temperature*, Journal of Applied Physics **39**, 70 (1968).
- [62] Y. E. Roginskaya, Y. Y. Tomashpolskii, Y. N. Venevtsev, V. M. Petrov und G. S. Zhdanov, *Nature of dielectric and magnetic properties of BiFeO_3* , Soviet Physics JETP-USSR **23**, 47 (1966).

-
- [63] G. Lawes, A. B. Harris, T. Kimura, N. Rogado, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm und A. P. Ramirez, *Magnetically Driven Ferroelectric Order in $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$* , Physical Review Letters **95**, 087205 (2005).
- [64] K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa und T. Arima, *Ferroelectric Polarization Flop in a Frustrated Magnet MnWO_4 Induced by a Magnetic Field*, Physical Review Letters **97**, 097203 (2006).
- [65] F. Schrettle, S. Krohns, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, N. Büttgen, H. A. Krug von Nidda, A. V. Prokofiev und A. Loidl, *Switching the ferroelectric polarization in the $S=1/2$ chain cuprate LiCuVO_4 by external magnetic fields*, Physical Review B **77**, 144101 (2008).
- [66] M. Mostovoy, *Ferroelectricity in spiral magnets*, Physical Review Letters **96**, 067601 (2006).
- [67] H. Katsura, N. Nagaosa und A. V. Balatsky, *Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets*, Physical Review Letters **95**, 057205 (2005).
- [68] I. A. Sergienko und E. Dagotto, *Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites*, Physical Review B **73**, 094434 (2006).
- [69] I. Dzyaloshinsky, *A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **4**, 241 (1958).
- [70] T. Moriya, *Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism*, Physical Review **120**, 91 (1960).
- [71] A. Malashevich und D. Vanderbilt, *First principles study of improper ferroelectricity in TbMnO_3* , Physical Review Letters **101**, 037210 (2008).
- [72] H. J. Xiang, S.-H. Wei, M. H. Whangbo und J. L. F. Da Silva, *Spin-Orbit Coupling and Ion Displacements in Multiferroic TbMnO_3* , Physical Review Letters **101**, 037209 (2008).
- [73] H. J. Xiang und M. H. Whangbo, *Density-Functional Characterization of the Multiferroicity in Spin Spiral Chain Cuprates*, Physical Review Letters **99**, 257203 (2007).
- [74] Y. J. Choi, H. T. Yi, S. Lee, Q. Huang, V. Kiryukhin und S. W. Cheong, *Ferroelectricity in an Ising Chain Magnet*, Physical Review Letters **100**, 047601 (2008).
- [75] U. Schneider, P. Lunkenheimer, A. Pimenov, R. Brand und A. Loidl, *Wide range dielectric spectroscopy on glass-forming materials: an experimental overview*, Ferroelectrics **249**, 89 (2001).
- [76] Novocontrol, *Alpha-A High Resolution Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain Phase Modular Measurement System* (2005).

- [77] Agilent, *Agilent Impedance Measurement Handbook* (2009).
- [78] Agilent, *Agilent E4991A RF Impedance/Material Analyzer Operation Manual* (2002).
- [79] R. Böhmer, M. Maglione, P. Lunkenheimer und A. Loidl, *Radio-frequency dielectric measurements at temperatures from 10 to 450 K*, Journal of Physics D: Applied Physics **65**, 901 (1989).
- [80] M. A. Lafontaine, M. Leblanc und G. Ferey, *New refinement of the room-temperature structure of LiCuVO_4* , Acta Crystallographica Section C - Crystal Structure Communications **45**, 1205 (1989).
- [81] B. J. Gibson, R. K. Kremer, A. V. Prokofiev, W. Assmus und G. J. McIntyre, *Incommensurate antiferromagnetic order in the quantum chain compound LiCuVO_4* , Physica B: Condensed Matter **350**, E253 (2004).
- [82] M. Enderle, C. Mukherjee, B. Fåk, R. K. Kremer, J. M. Broto, H. Rosner, S. L. Drechsler, J. Richter, J. Malek, A. Prokofiev, W. Assmus, S. Pujol, J. L. Raggazzoni, H. Rakoto, M. Rheinstädter und H. M. Rønnow, *Quantum helimagnetism of the frustrated spin-1/2 chain LiCuVO_4* , Europhysics Letters **70**, 237 (2005).
- [83] R. Bursill, G. A. Gehring, D. J. J. Farnell, J. B. Parkinson, T. Xiang und C. Zeng, *Numerical and approximate analytical results for the frustrated spin-1/2 quantum spin chain*, Journal of Physics: Condensed Matter **7**, 8605 (1995).
- [84] N. Büttgen, H.-A. Krug von Nidda, L. E. Svistov, L. A. Prozorova, A. Prokofiev und W. Assmus, *Spin-modulated quasi-one-dimensional antiferromagnet LiCuVO_4* , Physical Review B **76**, 014440 (2007).
- [85] Y. Naito, K. Sato, Y. Yasui, Y. Kobayashi, Y. Kobayashi und M. Sato, *Ferroelectric Transition Induced by the Incommensurate Magnetic Ordering in LiCuVO_4* , Journal of the Physical Society of Japan **76**, 023708 (2007).
- [86] Y. Yasui, Y. Naito, K. Sato, T. Moyoshi, M. Sato und K. Kakurai, *Relationship between Magnetic Structure and Ferroelectricity of LiVCuO_4* , Journal of the Physical Society of Japan **77**, 023712 (2008).
- [87] A. S. Moskvin und S. L. Drechsler, *Multiferroicity due to nonstoichiometry in the chain cuprate LiVCuO_4* , Europhysics Letters **81**, 57004 (2008).
- [88] A. V. Prokofiev, D. Wichert und W. Assmus, *Crystal growth of the quasi-one dimensional spin-magnet LiCuVO_4* , Journal of Crystal Growth **220**, 345 (2000).
- [89] A. V. Prokofiev, I. G. Vasilyeva und W. Assmus, *Crystal growth of LiCuVO_4 : influence of the flux composition and the growth temperature on the stoichiometry and perfection of the crystals*, Journal of Crystal Growth **275**, e2009 (2005).

-
- [90] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura und A. P. Ramirez, *Magnetoelectric phase diagrams of orthorhombic $RMnO_3$ ($R=Gd, Tb, \text{ and } Dy$)*, Physical Review B **71**, 224425 (2005).
- [91] S. Park, Y. J. Choi, C. L. Zhang und S.-W. Cheong, *Ferroelectricity in an $S=1/2$ Chain Cuprate*, Physical Review Letters **98**, 057601 (2007).
- [92] M. G. Banks, F. Heidrich-Meisner, A. Honecker, H. Rakoto, J.-M. Broto und R. K. Kremer, *High field magnetization of the frustrated one-dimensional quantum antiferromagnet $LiCuVO_4$* , Journal of Physics: Condensed Matter **19**, 145227 (2007).
- [93] J. M. D. Coey, M. Viret und S. von Molnar, *Mixed-valence manganites*, Advances in Physics **48**, 167 (1999).
- [94] J. D. Dunitz und L. E. Orgel, *Electronic properties of transition-metal oxides-I: Distortions from cubic symmetry*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **3**, 20 (1957).
- [95] J. D. Dunitz und L. E. Orgel, *Electronic properties of transition-metal oxides-II: Cation distribution amongst octahedral and tetrahedral sites*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **3**, 318 (1957).
- [96] H. A. Jahn und E. Teller, *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy*, Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical and Physical Sciences **161**, 220 (1937).
- [97] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka und Y. Tokura, *Distorted perovskite with e_g^1 configuration as a frustrated spin system*, Physical Review B **68**, 060403 (2003).
- [98] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard und A. Revcolevschi, *Spin waves in the antiferromagnet perovskite $LaMnO_3$: A neutron-scattering study*, Physical Review B **54**, 15149 (1996).
- [99] V. M. Goldschmidt, *Die Gesetze der Krystallochemie*, Naturwissenschaften **14**, 477 (1926).
- [100] R. D. Shannon, *Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Crystallographica Section A **32**, 751 (1976).
- [101] M. Mochizuki und N. Furukawa, *Microscopic model and phase diagrams of the multi-ferroic perovskite manganites*, Physical Review B **80**, 134416 (2009).
- [102] J. Hemberger, S. Lobina, H. A. Krug von Nidda, N. Tristan, V. Y. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov und A. Loidl, *Complex interplay of 3d and 4f magnetism in $La_{1-x}Gd_xMnO_3$* , Physical Review B **70**, 024414 (2004).

- [103] T. Goto, Y. Yamasaki, H. Watanabe, T. Kimura und Y. Tokura, *Anticorrelation between ferromagnetism and ferroelectricity in perovskite manganites*, Physical Review B **72**, 220403 (2005).
- [104] J. Hemberger, F. Schrettle, A. Pimenov, P. Lunkenheimer, V. Y. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov und A. Loidl, *Multiferroic phases of $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$* , Physical Review B **75**, 035118 (2007).
- [105] J. Stremper, B. Bohnenbuck, M. Mostovoy, N. Aliouane, D. N. Argyriou, F. Schrettle, J. Hemberger, A. Krimmel und M. von Zimmermann, *Absence of commensurate ordering at the polarization flop transition in multiferroic DyMnO_3* , Physical Review B **75**, 212402 (2007).
- [106] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramirez und Y. Tokura, *Ferroelectricity and giant magnetocapacitance in perovskite rare-earth manganites*, Physical Review Letters **92**, 257201 (2004).
- [107] A. Pimenov, A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov, V. D. Travkin, A. M. Balbashov und A. Loidl, *Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites*, Nature Physics **2**, 97 (2006).
- [108] H. Kuwahara, K. Noda, J. Nagayama und S. Nakamura, *Magnetic field and external pressure control of ferroelectricity in multiferroic manganites*, Physica B: Condensed Matter **359**, 1279 (2005).
- [109] F. Schrettle, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, V. Y. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov und A. Loidl, *Relaxations as Key to the Magnetocapacitive Effects in the Perovskite Manganites*, Physical Review Letters **102**, 207208 (2009).
- [110] M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S. B. Kim, C. L. Zhang, S. W. Cheong, O. P. Vajk und J. W. Lynn, *Magnetic inversion symmetry breaking and ferroelectricity in TbMnO_3* , Physical Review Letters **95**, 087206 (2005).
- [111] J. P. Rivera, *On definitions, units, measurements, tensor forms of the linear magnetoelectric effect and on a new dynamic method applied to Cr-Cl boracite*, Ferroelectrics **161**, 165 (1994).
- [112] G. T. Rado, J. M. Ferrari und W. G. Maisch, *Magnetoelectric susceptibility and magnetic symmetry of magnetoelectrically annealed TbPO_4* , Physical Review B **29**, 4041 (1984).
- [113] A. M. Balbashov, S. G. Karabashev, Y. M. Mukovskiy und S. A. Zverkov, *Growth and giant magnetoresistance effect in La-Ca-Mn-O and La-Sr-Mn-O single crystals*, Journal of Crystal Growth **167**, 365 (1996).
- [114] M. E. Lines und A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1977).

-
- [115] O. Prokhnenko, R. Feyerherm, E. Dudzik, S. Landsgesell, N. Aliouane, L. C. Chapon und D. N. Argyriou, *Enhanced Ferroelectric Polarization by Induced Dy Spin Order in Multiferroic DyMnO₃*, *Physical Review Letters* **98**, 057206 (2007).
- [116] A. Pimenov, T. Rudolf, F. Mayr, A. Loidl, A. A. Mukhin und A. M. Balbashov, *Coupling of phonons and electromagnons in GdMnO₃*, *Physical Review B* **74**, 100403 (2006).
- [117] P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand und A. Loidl, *Glassy dynamics*, *Contemporary Physics* **41**, 15 (2000).
- [118] D. S. McKay, E. K. Gibson, K. L. Thomas-Keprta, H. Vali, C. S. Romanek, S. J. Clemett, X. D. Chillier, C. R. Maechling und R. N. Zare, *Search for past life on Mars: Possible relic biogenic activity in Martian meteorite ALH84001*, *Science* **273**, 924 (1996).
- [119] E. J. W. Verwey und P. W. Haayman, *Electronic conductivity and transition point of magnetite (Fe₃O₄)*, *Physica* **8**, 979 (1941).
- [120] E. J. W. Verwey, P. W. Haayman und F. C. Romeijn, *Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures II. Electronic Conductivity*, *The Journal of Chemical Physics* **15**, 181 (1947).
- [121] G. T. Rado und J. M. Ferrari, *Electric-field dependence of magnetic-anisotropy energy in magnetite (Fe₃O₄)*, *Physical Review B* **12**, 5166 (1975).
- [122] K. Siratori, E. Kita, G. Kaji, A. Tasaki, S. Kimura, I. Shindo und K. Kohn, *Magnetoelectric Effect of Fe₃O₄ at 77 K. I. Crystal Symmetry*, *Journal of the Physical Society of Japan* **47**, 1779 (1979).
- [123] Y. Miyamoto, M. Ariga, A. Otuka, E. Morita und S. Chikazumi, *Temperature Dependence of Magneto-Electric Effect of Magnetite (Fe₃O₄) at about 10 K*, *Journal of the Physical Society of Japan* **46**, 1947 (1979).
- [124] K. Kato und S. Iida, *Magnetoelectric effects of Fe₃O₄ at 4.2 K*, *Journal of the Physical Society of Japan* **50**, 2844 (1981).
- [125] Y. Miyamoto und M. Shindo, *Magnetoelectric measurement of magnetite (Fe₃O₄) at low temperatures and direct evidence for nonexistence of ac mirror plane*, *Journal of the Physical Society of Japan* **62**, 1423 (1993).
- [126] Y. Miyamoto, S. Ishihara, T. Hirano, M. Takada und N. Suzuki, *Ferroelectricity of magnetite (Fe₃O₄) observed by means of magnetoelectric effect*, *Solid State Communications* **89**, 51 (1994).
- [127] K. Kato und S. Iida, *Observation of ferroelectric hysteresis loop of Fe₃O₄ at 4.2 K*, *Journal of the Physical Society of Japan* **51**, 1335 (1982).
- [128] K. Kato, S. Iida, K. Yanai und K. Mizushima, *Ferrimagnetic ferroelectricity of Fe₃O₄*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **31-4**, 783 (1983).

- [129] J. Yoshida und S. Iida, *X-Ray Diffraction Study on the Low Temperature Phase of Magnetite*, Journal of the Physical Society of Japan **42**, 230 (1977).
- [130] M. Iizumi, T. F. Koetzle, G. Shirane, S. Chikazumi, M. Matsui und S. Todo, *Structure of magnetite (Fe_3O_4) below the Verwey transition-temperature*, Acta Crystallographica Section B-Structural Science **38**, 2121 (1982).
- [131] C. Medrano, M. Schlenker, J. Baruchel, J. Espeso und Y. Miyamoto, *Domains in the low-temperature phase of magnetite from synchrotron-radiation x-ray topographs*, Physical Review B **59**, 1185 (1999).
- [132] J. P. Wright, J. P. Attfield und P. G. Radaelli, *Long range charge ordering in magnetite below the Verwey transition*, Physical Review Letters **87**, 266401 (2001).
- [133] J. P. Wright, J. P. Attfield und P. G. Radaelli, *Charge ordered structure of magnetite Fe_3O_4 below the Verwey transition*, Physical Review B **66**, 214422 (2002).
- [134] P. Weiss und K. Renger, *Die anfängliche Permeabilität von Eisen und Magnetit in Funktion der Temperatur und die Abhängigkeit der Umwandlungspunkte von der Feldstärke*, Electrical Engineering (Archiv für Elektrotechnik) **2**, 406 (1914).
- [135] E. J. W. Verwey, *Electronic Conduction of Magnetite (Fe_3O_4) and its Transition Point at Low Temperatures*, Nature **144**, 327 (1939).
- [136] F. Walz, *The Verwey transition - a topical review*, Journal of Physics: Condensed Matter **14**, R285 (2002).
- [137] J. Garcia und G. Subias, *The Verwey transition - a new perspective*, Journal of Physics: Condensed Matter **16**, R145 (2004).
- [138] A. M. L. Lopes, J. P. Araújo, V. S. Amaral, J. G. Correia, Y. Tomioka und Y. Tokura, *New Phase Transition in the $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ System: Evidence for Electrical Polarization in Charge Ordered Manganites*, Physical Review Letters **100**, 155702 (2008).
- [139] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe und H. Kito, *Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe_2O_4* , Nature **436**, 1136 (2005).
- [140] D. I. Khomskii, *Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **306**, 1 (2006).
- [141] K. Yamauchi, T. Fukushima und S. Picozzi, *Ferroelectricity in multiferroic magnetite Fe_3O_4 driven by noncentrosymmetric $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ charge-ordering: First-principles study*, Physical Review B **79**, 212404 (2009).
- [142] M. Alexe, M. Ziese, D. Hesse, P. Esquinazi, K. Yamauchi, T. Fukushima, S. Picozzi und U. Gösele, *Ferroelectric Switching in Multiferroic Magnetite (Fe_3O_4) Thin Films*, Advanced Materials **21**, 4452 (2009).

- [143] V. A. M. Brabers, *Preparation of tetragonal single crystals in $Mn_xFe_{3-x}O_4$ system*, Journal of Crystal Growth **8**, 26 (1971).
- [144] V. A. M. Brabers, F. Walz und H. Kronmüller, *Impurity effects upon the Verwey transition in magnetite*, Physical Review B **58**, 14163 (1998).
- [145] F. Schrettle, S. Krohns, P. Lunkenheimer, V. A. M. Brabers und A. Loidl, *Relaxor ferroelectricity and the freezing of short-range polar order in magnetite*, Physical Review B **83**, 195109 (2011).
- [146] Y. Miyamoto und S. Chikazumi, *Crystal symmetry of magnetite in low-temperature phase deduced from magnetoelectric measurements*, Journal of the Physical Society of Japan **57**, 2040 (1988).
- [147] J. P. Shepherd, J. W. Koenitzer, R. Aragón, C. J. Sandberg und J. M. Honig, *Heat capacity studies on single crystal annealed Fe_3O_4* , Physical Review B **31**, 1107 (1985).
- [148] K. Iwachi, Y. Kita und N. Koizumi, *Magnetic and Dielectric Properties of Fe_3O_4* , Journal of the Physical Society of Japan **49**, 1328 (1980).
- [149] Y. Akishige, T. Fukatsu, M. Kobayashi und E. Sawaguchi, *Dielectric Properties of Fe_3O_4 Single Crystal at Low Temperatures*, Journal of the Physical Society of Japan **54**, 2323 (1985).
- [150] M. Kobayashi, Y. Akishige und E. Sawaguchi, *Dielectric and conducting properties of single-crystal of magnetite below the Verwey-point*, Journal of the Physical Society of Japan **55**, 4044 (1986).
- [151] F. Kremer und A. Schönhal (Herausgeber), *Broadband Dielectric Spectroscopy* (Springer, Berlin, 2002).

Eigene Veröffentlichungen

J. Hemberger, F. Schrettle, A. Pimenov, P. Lunkenheimer, V. Y. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov und A. Loidl, *Multiferroic phases of $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$* , Physical Review B **75**, 035118 (2007).

J. Stremper, B. Bohnenbuck, M. Mostovoy, N. Aliouane, D. N. Argyriou, F. Schrettle, J. Hemberger, A. Krimmel und M. von Zimmermann, *Absence of commensurate ordering at the polarization flop transition in multiferroic DyMnO_3* , Physical Review B **75**, 212402 (2007).

F. Schrettle, S. Krohns, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, N. Büttgen, H.-A. Krug von Nidda, A. V. Prokofiev und A. Loidl, *Switching the ferroelectric polarization in the $S=1/2$ chain cuprate LiCuVO_4 by external magnetic fields*, Physical Review B **77**, 144101 (2008).

S. Krohns, F. Schrettle, P. Lunkenheimer, V. Tsurkan und A. Loidl, *Colossal magnetocapacitive effect in differently synthesized and doped CdCr_2S_4* , Physica B **403**, 4224 (2008).

C. Kant, T. Rudolf, F. Schrettle, F. Mayr, J. Deisenhofer, P. Lunkenheimer, M. V. Eremin und A. Loidl, *Optical spectroscopy in CoO : Phononic, electric, and magnetic excitation spectrum within the charge-transfer gap*, Physical Review B **78**, 245103 (2008).

D. V. Zakharov, H.-A. Krug von Nidda, J. Deisenhofer, F. Schrettle, G. Obermeier, S. Horn und A. Loidl, *Chain formation by spin pentamers in $\eta\text{-Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$* , Europhysics Letters **83**, 67002 (2008).

M. Rotter, M. Tegel, I. Schellenberg, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, J. Deisenhofer, A. Günther, F. Schrettle, A. Loidl und D. Johrendt, *Competition of magnetism and superconductivity in underdoped $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$* , New Journal of Physics **11**, 025014 (2009).

A. Pimenov, A. Shuvaev, A. Loidl, F. Schrettle, A. A. Mukhin, V. D. Travkin, V. Y. Ivanov und A. M. Balbashov, *Magnetic and Magnetoelectric Excitations in TbMnO_3* , Physical Review Letters **102**, 107203 (2009).

F. Schrettle, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, V. Y. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov und A. Loidl, *Relaxations as Key to the Magnetocapacitive Effects in the Perovskite Manganites*, Physical Review Letters **102**, 207208 (2009).

C. Kant, J. Deisenhofer, T. Rudolf, F. Mayr, F. Schrettle, A. Loidl, V. Gnezdilov, D. Wulferding, P. Lemmens und V. Tsurkan, *Optical phonons, spin correlations, and spin-phonon coupling in the frustrated pyrochlore magnets CdCr_2O_4 and ZnCr_2O_4* , Physical Review B **80**, 214417 (2009).

C. Kant, J. Deisenhofer, A. Günther, F. Schrettle, A. Loidl, M. Rotter und D. Johrendt, *Magnetic and superconducting transitions in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ studied by specific heat*, Physical Review B **81**, 014529 (2010).

V. Tsurkan, O. Zaharko, F. Schrettle, C. Kant, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, V. Felea, P. Lemmens, J. R. Groza, D. V. Quach, F. Gozzo und A. Loidl, *Structural anomalies and the orbital ground state in FeCr_2S_4* , Physical Review B **81**, 184426 (2010).

C. Kant, F. Mayr, T. Rudolf, M. Schmidt, F. Schrettle, J. Deisenhofer und A. Loidl, *Spin-phonon coupling in highly correlated transition-metal monoxides*, European Physical Journal - Special Topics **180**, 43 (2010).

J. Lu, A. Günther, F. Schrettle, F. Mayr, S. Krohns, P. Lunkenheimer, A. Pimenov, V. D. Travkin, A. A. Mukhin und A. Loidl, *On the room temperature multiferroic BiFeO_3 : magnetic, dielectric and thermal properties*, European Physical Journal B **75**, 451 (2010).

A. M. Shuvaev, J. Hemberger, D. Niermann, F. Schrettle, A. Loidl, V. Y. Ivanov, V. D. Travkin, A. A. Mukhin und A. Pimenov, *Soft-mode behavior of electromagnons in multiferroic manganite*, Physical Review B **82**, 174417 (2010).

V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Günther, C. Kant, H.-A. Krug von Nidda, F. Schrettle und A. Loidl, *Physical properties of $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ single crystals grown under different conditions*, European Physical Journal B **79**, 289 (2011).

F. Schrettle, S. Krohns, P. Lunkenheimer, V. A. M. Brabers und A. Loidl, *Relaxor ferroelectricity and the freezing of short-range polar order in magnetite*, Physical Review B **83**, 195109 (2011).

A. Dittl, S. Krohns, J. Sebald, F. Schrettle, M. Hemmida, H.-A. Krug von Nidda, S. Riegg, A. Reller, S. G. Ebbinghaus und A. Loidl, *On the magnetism of $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{lanthanide}$)*, European Physical Journal B **79**, 391 (2011).

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die mich beim Erstellen dieser Arbeit auf verschiedenste Art und Weise unterstützt haben. Dabei gilt mein besonderer Dank...

Prof. Dr. Alois Loidl für die Möglichkeit, das interessante und vielseitige Thema an seinem Lehrstuhl in einer angenehmen Arbeitsatmosphäre zu bearbeiten, sowie zahlreiche entscheidende Denkanstöße zum passenden Zeitpunkt.

Priv.-Doz. Dr. Peter Lunkenheimer für die ausgesprochen kompetente und geduldige Betreuung sowie die Einführung in die dielektrische Spektroskopie. Sein fester Glaube daran, dass „das doch gehen muss“ hat diese Arbeit entscheidend vorangebracht.

Prof. Dr. Armin Reller für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Priv.-Doz. Dr. Joachim Hemberger für die Einführung in die Pyrostrommesstechnik.

Dr. Stephan Krohns, Dr. Melanie Köhler und M. Sc. Simone Maisch für die Begleitung durch Studium und Promotion, zahllose gute Unterhaltungen in Mensa, LfU und auf dem Weg zum Bäcker sowie Unmengen nützlicher Ratschläge im Büro- und Laboralltag.

allen Kolleginnen und Kollegen, Andrei, Anna, Anny, Axel, Birgitta, Christian, Dana, Eugen, Franz, Hans-Albrecht, Joachim, Mamoun, Michael, Martin, Norbert, Robert F., Robert W., Rudi, Sebastian, Stefan K., Stefan R., Thomas, Torsten, Vladimir, Wolfgang, Zhe und den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt für die angenehme Atmosphäre bei EP 5 und viel leckeren Kuchen.

Daniel Bertele, Carola Schrettle und Maria Schrettle für das Korrekturlesen dieser Arbeit und zahlreiche Verbesserungsvorschläge.

allen Freunden und Mitsportlern, Alexander, Bettina, Birgit, Christoph, Cordula, Daniel, Manu, Maria, Melanie, Michael, Sebastian, Simone, Stephan und Wolfgang für viele schöne Stunden beim Klettern, Bergsteigen und in geselliger Runde sowie den Erfahrungsaustausch und die Freundschaft.

Lidwina und Richard Schrettle, die als meine Eltern immer hinter mir standen und mich während Studium und Promotion jederzeit unterstützten.

Curriculum Vitae

Florian Schrettle
geboren am 8. August 1980
in Donauwörth

1987 - 1991	Grundschule, Baar
1991 - 2000	Paul-Klee-Gymnasium, Gersthofen
Juni 2000	Abitur
2000 - 2001	Grundwehrdienst
2001 - 2004	Studium: Materialwissenschaften (B. Sc.) an der Universität Augsburg
Oktober 2004	Bachelor of Science
2004 - 2007	Studium: Materialwissenschaften (M. Sc.) an der Universität Augsburg
März 2007	Master of Science
seit April 2007	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physik, Lehrstuhl für Experimentalphysik V, Universität Augsburg